Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Sitzungsberichte

Abteilung IIb

Chemie

159. Band
Jahrgang 1950, Heft 5
(Mit 41 Textabbildungen)

Wien 1950

Springer-Verlag, Wien
Kommissionsverleger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX

Inhalt

des 5. Heftes des 159. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse:

Seite

Tschamler, H. und **F. Kohler.** Statische Dampfdruckmessung mit kleinen Substanzmengen 463

Gruber, W. und **K. Schlögl.** Lithiumreaktionen an α-Picolinen. (III. Mitt. über Pyridinderivate.) 473

Zigeuner, G., E. Ziegler und **F. Aspan.** Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. VI. Mitt.: Über Oxybenzylamine und ihre N-Acylderivate 480

Nowotny, H. und **K. Bachmayer.** Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs 488

Konopik, N. und **R. Fiala.** Über das Dreistoffsystem Na_2S—Sb_2S_3—H_2O. I. Arbeitsmethodik; Reindarstellung der Ausgangssubstanzen; Analysenverfahren 497

Fiala, R. und **N. Konopik.** Über das Dreistoffsystem Na_2S—Sb_2S_3—H_2O. II. Die auftretenden Bodenkörper und ihre Löslichkeit 504

Ebert, L. und **R. Fiala.** Eine umkehrbare Lichtreaktion von $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2H_2O$ 520

Bretschneider, H. und **Hilde Haas.** Über einige neue Salicylsäurederivate 524

Breitenbach, J. W. und **J. Derkosch.** Die Ultraviolettabsorption von organischen Peroxyden und verwandten Verbindungen 530

Abel, E. Kinetik der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit. II. ... 539

Windmaisser, F. und **F. Stöckl.** Basische Alkalisulfate 543

Ebert, L., H. Tschamler, O. Fischer und **F. Kohler.** Über die Margulessche Lösung der Gleichung von Duhem II. (Ergebnisse an beschränkt mischbaren binären Systemen.) 551

Ebert, L., H. Tschamler und **H. Wächter.** Über die Margulessche Lösung der Gleichung von Duhem III. (Konzentrationsgang von ΔH bei homogenen binären Systemen.) 562

Statische Dampfdruckmessung mit kleinen Substanzmengen.

Von

H. Tschamler und **F. Kohler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

A. Allgemeines.

Es besteht ein ausgesprochener Mangel an *genauen* Dampfdruckmessungen binärer flüssiger Mischungen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine *statische* Methode auszuarbeiten, in der in einem Arbeitsgang die Dampfdrucke von flüssigen Reinstoffen und die Totaldampfdruckkurven von binären flüssigen Mischungen unter schärfster Kontrolle der Reinheit, insbesonders der Entgasung der verwendeten Stoffe gemessen werden können. Um möglichst reine oder auch relativ kostbare oder nur schwer zu reinigende Stoffe verwenden zu können, war es wesentlich, mit *kleinen Mengen* (5 bis 10 ccm) zu arbeiten, was die Verwendung einer *dynamischen* Methode von vornherein ausschließt[1, 2].

In der Apparatur sind folgende Operationen durchzuführen:

1. Eine möglichst radikale Entgasung der einzelnen Komponenten mit scharfer Prüfung auf Gasfreiheit und gleichzeitig auch auf die sonstige Reinheit der Substanzen;

2. der Transport der einzelnen reinen (gasfreien) Komponenten in ein Meßgefäß mit anschließender p-Messung.

Bei Mischungen außerdem noch:

3. Die Vermischung der entgasten Komponenten in der geschlossenen Apparatur mit anschließender p-Messung.

Zu 1. Die *Entgasung* von Flüssigkeiten ist bei vielen Dampfdruckmessungen offenbar keineswegs mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt

[1] *J. v. Zawidzki*, Z. physik. Chem. **35**, 141 (1900).

[2] *G. C. Schmidt*, Z. physik. Chem. **99**, 71 (1921).

worden. Die Löslichkeiten der praktisch allein in Frage kommenden Gase O_2 und N_2 sind zwar in den meisten Flüssigkeiten klein (vgl. Tabelle 1) und in den entsprechenden kristallisierten Festphasen gewöhnlich noch viel kleiner. Die Ausscheidung von Gasen aus übersättigten flüssigen oder festen Lösungen zeigt aber fast stets erhebliche Verzögerungen, so daß auch ein mehrfaches Ausfrieren und Auftauen im Vakuum keineswegs genügend wirksam zu sein braucht[3]. Wirksamer ist ein längeres Auskochen unter Vakuum mit zeitweisem Abziehen des Dampfes und des in ihm angereicherten Gases[4, 5]. Verbessert wurde diese Methode durch die Ausbildung einer möglichst großen Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung[6]. *A. Smits* und Mitarbeiter[3] versuchen, diese Gleichgewichtsbeschleunigung durch langsames Abdestillieren eines großen Teiles der Flüssigkeit zu erreichen. Sie haben auch als erste ein *Differential*manometer angeschlossen, mit dessen Hilfe sich unmittelbar prüfen läßt, ob ein Destillat den gleichen Dampfdruck wie der bereits als gasfrei angesprochene Rest der Flüssigkeit besitzt. Die Gleichheit des Dampfdruckes von Destillat und Rest — zweckmäßig bei verschiedenen Temperaturen geprüft! — dient jedoch nicht nur als ein äußerst empfindliches Kriterium für Gasfreiheit, sondern auch für die Reinheit der Flüssigkeit; denn eine schon nach *kurzer* Kommunikation der Dampfräume von Destillat und Rest auftretende Dampfdruckdifferenz kann nur auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein[3]. Diese Prüfung erschien uns so wesentlich, daß wir das Meßprinzip von *A. Smits* und Mitarbeitern übernahmen, um so mehr, als die Entgasung nach *R. K. Taylor*[6] und ihre Prüfung einen erheblichen apparativen Mehraufwand bedingt hätte.

Es soll aber noch auf zwei weitere Verbesserungen der *Smits*schen Methode hingewiesen werden:

a) Starkes Rühren mit oftmaliger Erneuerung der Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichtszustandes wesentlich. Wir haben diesen Punkt bei unserer Apparatur berücksichtigt.

b) Vor der Entgasung nach *Smits* kann die in der Flüssigkeit gelöste Luft mittels eines inerten Gases, dessen Löslichkeit *wesentlich geringer* als die der Luft ist, ausgespült werden. Als Grundlage für dieses Vorgehen haben wir in Tabelle 1 die *Bunsen*schen Absorptionskoeffizienten α für verschiedene Gase und Flüssigkeiten bei 20° C zusammengestellt.

---

[3] *A. Smits, E. L. Swart, P. Bruin* und *W. M. Mazee*, Z. physik. Chem., Abt. A **155**, 143 (1931).

[4] *K. Drucker* und *E. Moles*, Z. physik. Chem. **75**, 409 (1910).

[5] *L. Riccoboni*, Gazz. chim. Ital. **71**, 139 (1941).

[6] *R. K. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3576 (1930).

Tabelle 1. Die *Bunsen*schen Absorptionskoeffizienten α bei 20° C für verschiedene Gase und Flüssigkeiten [nach *A. E. Markham* und *K. A. Kobe*, Chem. Reviews 28, 519 (1941)].

	Helium	Neon	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
Wasser	0,0089	0,0103	0,0182	0,0170	0,0284
Methanol	0,0313	0,0430	0,0902	0,1348	
Äthanol	0,0282	0,0400	0,0769	0,1400	0,284
			0,0862		
Benzol	0,0180	0,0270	0,0625	0,1114	0,2185
			0,0698	0,1166	
Aceton	0,0309	0,0456	0,0703	0,1742	0,274
			0,0950		

Nach Tabelle 1 würde bereits ein Ausspülen mit Wasserstoff eine Verbesserung darstellen; besonders günstig wäre aber offenbar Helium. Da uns jedoch zur Zeit Helium nicht zur Verfügung steht, können wir diese wesentliche Verbesserung jetzt noch nicht verwerten, behalten sie uns aber für die Zukunft vor.

Zu 2. und 3. Die Herstellung der Mischungen mittels abgeschmolzener Ampullen könnte in unserer Anordnung entweder A. durch Abschlagen der Ampullenspitzen, nachdem die Ampullen mittels Schliffen in das Meßgefäß eingesetzt sind[7], oder B. durch völliges Zerschlagen der Ampullen im Meßgefäß erfolgen. Dies hat bei kleinen Flüssigkeitsmengen folgende Nachteile:

a) In beiden Fällen A und B können in den abgeschlagenen Ampullenspitzen Reste der reinen Komponenten verbleiben und

b) im Fall A können in den nur aufgeschlagenen Ampullen auch noch Tropfen hängen bleiben.

Nach einer zuverlässigeren Methode werden die Ampullen in einem Hilfsgefäß zerschlagen und die entstandene Mischung wird *vollständig* in das Meßgefäß destilliert, worauf die Verbindung zum Hilfsgefäß abgeschmolzen wird[8,9]. Für Reihenuntersuchungen ist diese Methode jedoch sehr zeitraubend und enthält gewisse apparative Komplikationen. Wir halten es bei kleinen Flüssigkeitsmengen für am zweckmäßigsten, die beiden Vorratsgefäße mit den gasfreien Komponenten durch *Stock*sche Ventile[10] abzuschließen und eine Komponente nach der anderen in der gewünschten Menge in das Meßgefäß zu destillieren.

Der Dampfdruck wird prinzipiell immer mit einem Hg-Manometer gemessen, was entweder *direkt* oder auch *indirekt* geschehen kann; bei

[7] *M. Hoeppener* und *A. v. Antropoff*, Z. physik. Chem., Abt. A **152**, 95 (1931).

[8] *J. Blocher*, jr. und *J. Campbell*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2100 (1947).

[9] *S. E. Wood*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1510 (1937).

[10] Z. Elektrochem. **23**, 33 (1917).

letzterer Methode wird der Dampfdruck mit dem Druck eines Ausgleichsgefäßes mittels eines Differentialmanometers verglichen. Da wir in diesem Verfahren keinen wesentlichen Vorteil sehen, wenden wir die apparativ einfachere *direkte* Dampfdruckmessung an.

Bei der Bestimmung von Mischungsdampfdrucken sind folgende Punkte besonders zu beachten:

1. Bei Mischungen ist eine — zumindest zeitweilige — *Rührung* mit wirkungsvoller Erneuerung der Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf noch *viel notwendiger als bei Reinstoffen*, damit die Dampfphase tatsächlich auch der vorgegebenen Konzentration der flüssigen Phase entspricht; gleichzeitig wird damit auch die Einstellung des Gleichgewichtes wesentlich beschleunigt.

2. Die Flüssigkeit und der *gesamte* Dampfraum müssen auf innerhalb $\pm$ 0,01° C gleicher Temperatur gehalten werden können; hält man die Dampfphase, um eine Kondensation zu vermeiden, auf einer höheren Temperatur als die flüssige Phase, so sind erhebliche Fehler möglich[11].

3. Der für die Zuführung der Komponenten und das direkte Evakuieren des Meßgefäßes unvermeidliche *tote Raum* muß so klein als möglich gehalten werden.

4. Besonders bei großen Dampfdrucken kann ein beträchtlicher Temperaturunterschied innerhalb des Manometerquecksilbers (z. B.: Versuchstemperatur 100° C, Raumtemperatur 20° C) einen merklichen Fehler im Absolutwert des Dampfdruckes verursachen (gilt auch für Reinstoffe).

B. Beschreibung der Apparatur.

Die Gesamtapparatur besteht aus zwei Teilen:

a) Apparatur zur Entgasung der reinen Flüssigkeiten und zur Prüfung auf Gasfreiheit (Abb. 1) und

b) Apparatur zur statischen Dampfdruckmessung (Abb. 2).

Zur Evakuierung der Gesamtapparatur dient eine zweistufige Hg-Dampfstrahlpumpe (Betriebsvakuum zirka $5 \cdot 10^{-4}$ Torr). Die Prüfung des Vakuums erfolgt mit einem drehbaren Vakuummeter nach *H. Moser*[12] (Meßbereich: 760 bis $1 \cdot 10^{-4}$ Torr); zur Kontrolle des Hochvakuums in den dem Vakuummeter entfernteren Apparaturteilen dient ein Hochfrequenzprüfgerät.

Zu a. Dieser Teil der Gesamtapparatur ist im wesentlichen der Anordnung von *A. Smits* und Mitarbeitern[3] nachgebildet. (*L*) ist eine Luftschleuse zum Hochdrücken des Hg-Niveaus in das Differentialmanometer (*DM*). Der eine Schenkel von *DM* ist mit einer zirka 5 ccm fassenden Glasphiole (*G*) fest verbunden, der zweite Schenkel von *DM* steht mittels Schliffen mit dem 100-ccm-Kolben (*K*), in den die zu entgasende Flüssigkeit eingefüllt

[11] *K. H. Meyer* und *R. Lühdemann*, Helv. chim. Acta **18**, 307 (1935).
[12] Physik. Z. **36**, 1 (1935).

wird, und dem Glasrechen (R) in Verbindung. Im Kolben (K) befindet sich ein kleines, mit Eisenpulver gefülltes, schlangenförmig gekrümmtes, abgeschlossenes Glasröhrchen, das von außerhalb durch einen Alnico-Magnet beliebig bewegt werden kann und zur Rührung der Flüssigkeit in K dient. Der Rechen R besteht aus dem Ansatzschliff (*Sch*), einem *Stock*-Ventil (*St*) und drei gleich großen (zirka 30 ccm) Glasampullen (A_1, A_2, A_3), die an den verjüngten Stellen leicht abgeschmolzen werden können.

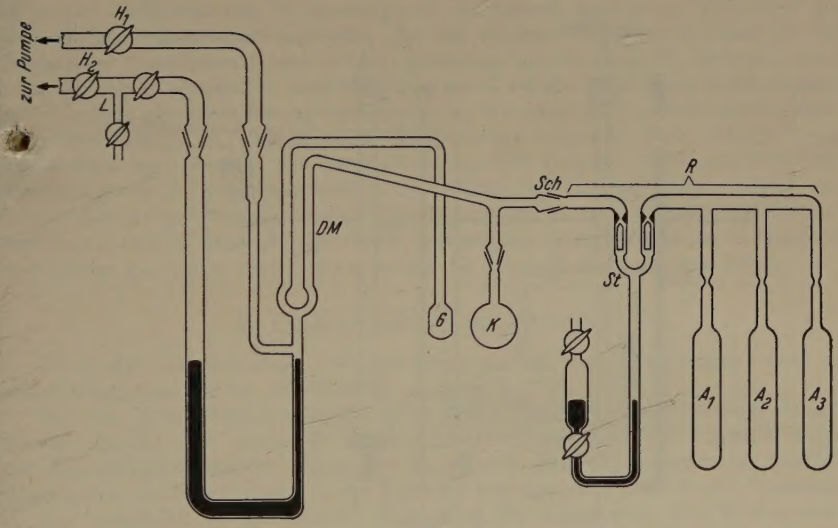


Abb. 1. Apparatur zur Entgasung reiner Flüssigkeiten und zur Prüfung auf Gasfreiheit.

Zu b. Das Meßgefäß (M) — Füllhöhe zirka 5 ccm — besitzt oben eine Schliffverbindung mit dem geschlossenen Hg-Manometer (*Ma*) (innere Weite: 0,8 und 4 mm; Meßbereich: 0 bis 650 mm) und ist durch das Sinterplattenventil (SV) gegen die Pumpe, durch das *Stock*-Ventil (St_1) gegen den zur Zuführung der gasfreien Flüssigkeit dienenden Apparaturteil verschließbar. Der gesamte Dampfraum beträgt zirka 35 ccm. Das Einsetzen von *Ma* in M von oben hat den Vorteil, daß 1. das an sich empfindliche Manometer leicht abgenommen werden kann und 2. eine bequeme Entnahme einer Mischung aus M zur Konzentrationsbestimmung gewährleistet ist. Die Rührung der Flüssigkeit in M erfolgt nach demselben Prinzip wie in K.

Bei der Dampfdruckmessung eines Reinstoffes wird der Rechen R über *Sch direkt* mit dem Schliffgegenstück S und somit mit M verbunden. Bei Dampfdruckmessungen von Mischungen muß zwischen *Sch* und S ein Zwischenstück Z mit Absaugansatz eingesetzt werden.

Die gesamte Dampfdruckapparatur befindet sich bis zu der in Abb. 2 markierten Höhe h in einem Wasserthermostaten (Inhalt zirka 40 l). Die Temperatureinstellung wird durch ein amtlich geeichtes Hg-Thermometer (Meßbereich: 0° bis 100° C; 0,1°-Teilung) auf 0,05° C kontrolliert; die Temperaturkonstanz des Thermostaten wird mittels eines *Beckmann*-Thermometers (Meßbereich: 10°; 0,02°-Teilung) geprüft und beträgt bei 25,00° C $\pm$ 0,01°.

Die Niveaugefäße von SV und St_1 sind über den Wasserspiegel des Thermostaten verlängert und absperrbar. Die möglichst kurze Vakuumschlauchverbindung zwischen den eigentlichen Ventilen und den dazugehörenden Niveaugefäßen wird durch Klemmen, deren Druckschrauben von außerhalb des Wasserthermostaten bedient werden können, abgesperrt.

Die Nullmarken für Hochvakuum sind an den beiden Schenkeln des Manometers Ma bezeichnet. Die Höhe der Hg-Menisken in Ma wird mit

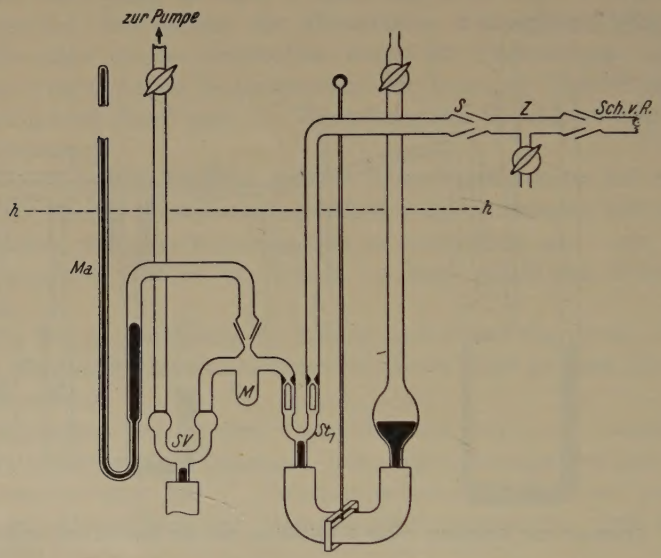


Abb. 2. Apparatur zur statischen Dampfdruckmessung.

Hilfe eines Kathetometers (Maßstab amtlich auf 0,05 mm geeicht) bestimmt, wobei durch Einspielen einer Libelle am Fernrohr ein Parallaxenfehler verhindert werden soll.

C. Versuchsverlauf.

1. *Entgasen der Flüssigkeiten* (Abb. 1).

30 ccm der gereinigten und stets mit Hilfe der Erstarrungskurve auf Reinheit geprüften Substanz werden in K eingefüllt, ausgefroren, und die gesamte Apparatur evakuiert. Ist Hochvakuum erreicht, wird durch Absperren der Hähne H_1 und H_2 das Absaugen unterbrochen, die Substanz auftauen gelassen, einige Male kräftig durchrührt, abermals ausgefroren und neuerlich durch Öffnen von H_1 und H_2 evakuiert. Nun werden H_1 und H_2 endgültig abgesperrt und die Substanz auftauen gelassen. Die restliche, in der Flüssigkeit gelöste Luft wird nun durch *sehr langsames* Abdestillieren — bei gleichzeitigem Rühren — von zirka 20 ccm Substanz in die entsprechend tief gekühlte Ampulle A_3 entfernt, worauf A_3 abgeschmolzen wird. Nun werden zirka 1 bis 2 ccm des in K verbliebenen Flüssigkeitsrestes nach G destilliert und, durch Lufteinlaß bei L, das Hg in das Differentialmanometer DM gedrückt. G und K werden zwecks vollkommenen Temperaturausgleiches

in einen großen Dewar getaucht; dann wird zirka 2 Stdn. zur Einstellung des Gleichgewichtes zugewartet, worauf die Differenz der Hg-Menisken in *DM* mit Hilfe des Kathetometers gemessen wird. Nach weiteren 2 Stdn. wird kontrolliert, ob wirklich das Gleichgewicht bei der ersten Messung schon erreicht war. Durch vorsichtiges Evakuieren der Luftschleuse *L* stellt man sodann für kurze Zeit eine Kommunikation zwischen *G* und *K* her, drückt hierauf durch Lufteinlaß in *L* das Hg wieder in das *DM* und mißt erneut. Die nun gefundene Differenz ist ein Maß für die Reinheit der Substanz, während die Ergänzung auf die zuerst gemessene Differenz ein Maß für die Gasfreiheit darstellt. Ist die Substanz unrein, so muß sie der Apparatur entnommen und erneut gereinigt werden; ist die Substanz nur noch gashaltig, so wird — nachdem alles aus *G* wieder nach *K* zurückdestilliert ist — durch ein weiteres Abdestillieren in die Ampulle A_2 und Abschmelzen derselben der in *K* verbleibende Rest weiter entgast. Der Erfolg dieser Maßnahme wird wieder, wie bereits beschrieben, geprüft. *Differenzen in DM (Gashaltigkeit + Verunreinigung), die kleiner als 1,0 mm sind, haben wir einstweilen vernachlässigt.* Ist diese Forderung erfüllt, wird die gesamte Flüssigkeit aus *G* und *K* nach A_1 destilliert, mittels des Ventils *St* gegen Luftzutritt von außen geschützt und steht nun für die Dampfdruckmessung bereit.

2. *Dampfdruckmessung* (Abb. 2).

Über die serienmäßige Dampfdruckmessung von Mischungen wird in einer folgenden Arbeit ausführlich berichtet.

Bei der Dampfdruckmessung eines Reinstoffes wird der Rechen *R* mit seinem Schliff *Sch* durch *S* an die Dampfdruckapparatur angeschlossen, die Apparatur evakuiert, dann die Apparatur durch *SV* gegen die Pumpe abgesperrt, das *Stock*-Ventil *St* des Rechens geöffnet und zirka 3 ccm Substanz in das Meßgefäß *M* destilliert. Nun wird St_1 abgesperrt, der Thermostat in Betrieb gesetzt und die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet, wobei diese durch Rühren der Flüssigkeit in *M* beschleunigt wird.

Um eine Verrückung des Kathetometers zu vermeiden, wird die den Dampfdruck anzeigende Differenz der Hg-Menisken im Manometer *Ma* nicht direkt gemessen, sondern nur die Höhe des Hg-Meniskus im geschlossenen Schenkel oberhalb der Nullmarke, da das jedem Druck entsprechende Absinken des Hg-Meniskus im anderen Schenkel durch Eichung festgelegt ist. Ist also *l* die gemessene Höhe, l_1 der durch Eichung festgelegte Betrag des Absinkens des Hg im anderen Schenkel von *Ma*, so ist die Gesamthöhe *H*

$$H = l + l_1.$$

H gibt den Dampfdruck p_t (t in ° C) in mm Hg, wenn die Dichte des Hg auf 0° C reduziert wird[13]:

$$p_t = H \cdot (1 - 0{,}00017 \cdot t).$$

D. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit.

Als wesentliche Fehlerquellen betrachten wir:

1. Unser Kathetometer mußte aus nachkriegsbedingten Gründen in unserer Institutswerkstätte gebaut werden. Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Einstellungen bei verschiedenen Höhen und der Horizontaleinstellung der Fernrohrachse verursacht maximale Schwankungen von $\pm$ 0,15 mm,

[13] *J. Krönert*, Physikalische Meßmethoden, S. 9. Berlin. 1944.

das sind bei einem Dampfdruck von 50 mm ± 0,3%. Bei Dampfdrucken über 150 mm sinkt der prozentuelle Fehler unter ± 0,1%.

2. Unser geeichtes Thermometer ist auf 0,05° C genau ablesbar. Der hierdurch bedingte Temperaturfehler im Dampfdruck ($p = 50$ mm) beträgt bei Substanzen mit normalen Verdampfungswärmen ± 0,2%.

3. Wir vernachlässigten bei der Prüfung auf Gasfreiheit und Reinheit eine Dampfdruckdifferenz im Differentialmanometer kleiner als 1,0 mm. Ein *Gasgehalt* einer Flüssigkeit, der ja den gemessenen *Druck erhöht*, wird sich, weil der Dampfraum über der Glasphiole *G* viel kleiner ist als über dem Meßgefäß *M*, in p_t wesentlich weniger auswirken. Auf Grund der Behandlung der Flüssigkeit in der Entgasungsapparatur müssen *Verunreinigungen vermindernd* auf den Dampfdruck wirken. Bei der Reinheitsprüfung sind die Verunreinigungen wesentlich stärker angereichert als bei der Dampfdruckmessung. Beide Fehlermöglichkeiten verringern sich also bei der Dampfdruckmessung, sie werden sich sogar teilweise kompensieren. Wir erachten daher als obere Fehlergrenze 0,6 mm, was bei $p_t = 50$ mm ± 0,6% entspricht. Da die Temperaturabhängigkeit dieses Fehlers gering ist, sinkt der prozentuale Fehler oberhalb $p_t = 300$ mm unter ± 0,1%.

Tabelle 2. Sättigungsdrucke von Cyclohexan zwischen 10° und 45° C (in Torr).

Versuchstemperatur (° C)	Statische Methode	Dynamische Methoden				Methode unbekannt
	Eigene Messungen	*S. Young* und *E. C. Fortey*[14]	*L. Rotinjanz* und *N. Nagornow*[15]	*E.R.Washburn* und *B. H. Handorf*[16]	*G. Scatchard, S. E. Wood* und *J. M. Mochel*[17]	*G. Déjardin*[18]
10,0	—	47,05	—	—	—	—
12,1	—	—	54,0	—	—	—
15,0	60,6	*60,5*	*62,4*	—	—	*60,1*
16,1	—	—	65,7	—	—	—
18,44	—	—	—	—	—	70,71
19,78	—	—	78,4	—	—	—
20,0	*76,5*	76,9	—	—	—	—
23,72	—	—	—	—	—	90,96
25,0	96,5	*97,2*	*99,7*	97,3	—	*96,7*
25,55	—	—	—	—	—	98,84
30,0	*122,0*	121,35	—	—	121,35	—
35,4	—	—	154,2	—	—	—
36,81	—	—	—	—	—	161,23
39,9	181,6	—	—	—	—	—
40,0	*182,4*	181,65	*185,9*	—	184,51	*183,3*
42,25	—	—	—	—	—	201,33
45,34	—	—	228,4	—	—	—

[14] J. chem. Soc. London **75**, 873 (1899).

[15] Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 20 (1934); Land.-Börnst. Erg. I, 737 (1927).

[16] J. Amer. chem. Soc. **57**, 441 (1935).

[17] J. physic. Chem. **43**, 119 (1939).

[18] Land.-Börnst. 1369 (1923).

Unsere Meßgenauigkeit beträgt demnach:

bei 50 mm Dampfdruck $\pm 1\%$,
„ 150 „ „ $\pm 0{,}5\%$,
„ 300 „ „ $\pm 0{,}3\%$.

E. Versuchsergebnisse.

Um die Leistungsfähigkeit unserer Apparatur zu veranschaulichen, sollen als Beispiele unsere Messungen der Sättigungsdrucke bei 15°, 25° und 40° C für *Cyclohexan* und für *Benzol* migeteilt werden.

a) *Cyclohexan* wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp.: 80,4° bis 80,6° C), über Na getrocknet und hierauf zweimal fraktioniert kristallisiert (Schmp.: + 6,4° C).

1. Prüfung im DM: $\Delta p = 6{,}0$ mm (4,5 mm beruhend auf Gashaltigkeit, 1,5 mm beruhend auf Verunreinigung);

Tabelle 3. Sättigungsdrucke von Benzol zwischen 10° und 45° C.

Versuchstemperatur (° C)	Statische Methode	Dynamische Methoden			Differentielle Methode	Methode unbekannt		
	Eigene Messungen	*S. Young*[19]	*E. Beckmann* und *O. Liesche*[20]	*G. Scatchard, S. E. Wood* und *J. M. Mochel*[17]	*V. G. Jolly* und *H. V. A. Briscoe*[21]	*E. F. Fiock, D. C. Ginnings* und *W. B. Holton*[22]	*G. Déjardin*[18]	*P. Bruin, W. M. Mazee* und *E. J. Harmsen*[23]
10,0	—	45,43	—	—	—	45,45	—	—
15,0	57,4	*58,6*	*62,3*	—	—	*58,6*	*56,7*	59,47[24]
17,72	—	—	—	—	—	—	67,8	—
18,0	—	—	71,0	—	—	—	—	—
20,0	*73,3*	74,66	—	—	—	74,53	—	—
23,6	—	—	—	—	88,5	—	—	—
24,22	—	—	—	—	—	—	91,43	—
25,0	93,5	*94,4*	*96,2*	—	*94,8*	93,86	*95,0*	95,74[24]
29,2	—	—	—	—	114,5	—	—	—
30,0	*117,7*	118,24	118,0	118,67	—	—	—	—
37,2	—	—	—	—	161,7	—	—	—
38,54	—	—	—	—	—	—	170,59	—
40,0	182,5	181,08	*184,0*	182,59	*181,5*	181,1	*181,8*	183,32[24]
40,8	—	—	—	—	187,4	—	—	—
41,2	—	—	—	—	—	—	190,82	—
42,0	—	—	200,0	—	—	—	—	—

[19] J. chem. Soc. London **55**, 486 (1889).
[20] Z. physik. Chem. **88**, 23 (1914).
[21] J. chem. Soc. London **130**, 2159 (1926).
[22] Land.-Börnst. Erg. III, 2459 (1936).
[23] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) **53**, 1061 (1934).
[24] Aus der von den Autoren angegebenen Formel berechnet.

2. Prüfung im DM: $\Delta p = 1{,}0$ mm (0,3 mm beruhend auf Gashaltigkeit, 0,7 mm beruhend auf Verunreinigung).

Nun wurden die Sättigungsdrucke gemessen (siehe Tabelle 2, Rubrik 2). Zur kritischen Beurteilung unserer Werte haben wir die Messungen anderer Autoren zwischen 10° und 45° C in Tabelle 2 aufgenommen (Rubriken 3, 4, 5, 6 und 7), wobei wir deren Werte für unsere Versuchstemperaturen — soweit p_t-Werte bei diesen Temperaturen nicht direkt vorliegen — unter Zugrundelegung der annähernd linearen Beziehung zwischen $\log p$ und $1/T$ interpolierten. Alle interpolierten p_t-Werte in Tabelle 2 und 3 sind *kursiv* gedruckt.

b) *Benzol* wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp.: 79,8° bis 79,9° C), über Na getrocknet und zweimal fraktioniert kristallisiert (Schmp.: + 5,5° C).

1. Prüfung im DM: $\Delta p = 0{,}1$ mm.

Die Sättigungsdrucke dieses Benzols im Vergleich mit den Literaturwerten zeigt Tabelle 3.

In beiden Fällen (vgl. Tabelle 2 und 3) liegen die von uns gemessenen Sättigungsdrucke nahe den *niedersten* Werten der Literatur. Dies spricht für die Zweckmäßigkeit bzw. Notwendigkeit der energischen Entgasung, sowie für die Brauchbarkeit der statischen Dampfdruckmessung bei kleinen Substanzmengen. —

Herrn Prof. *L. Ebert* möchten wir für wertvolle Ratschläge unseren ergebensten Dank sagen.

Lithiumreaktionen an α-Picolinen.

(III. Mitteilung über Pyridinderivate[1].)

Von

W. Gruber und K. Schlögl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

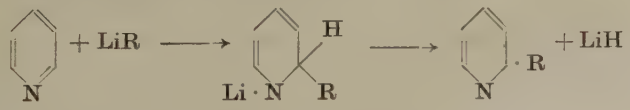
(Eingelangt am 23. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Zur leichteren Darstellung der bisher sehr schwer zugänglichen Pyridyl-2-essigsäure I und des fast unzugänglichen 5-Nitropicolins VIII schien uns der Weg über metallorganische Verbindungen sehr aussichtsreich.

Die Anwendung von lithiumorganischen Verbindungen in der Pyridinreihe beschränkt sich im wesentlichen auf Einführung von Substituenten in 2-Stellung, die entweder direkt vom Pyridinkern ausgeht, oder den Umweg über das reaktionsfähige α-Picolin nimmt.

K. Ziegler und *H. Zeiser*[2] fanden bald nach der Entdeckung der lithiumorganischen Verbindungen, daß sich Pyridin beim Erhitzen mit Lithiumbutyl unter Druck zu 2-Butylpyridin und Lithiumhydrid umsetzt. Auf diesem Wege wurde später auch das 2-Phenylpyridin dargestellt[3].

Das Pyridin addiert nach der Annahme dieser Autoren das Alkyl-Lithium an die dem Stickstoff benachbarte Doppelbindung unter Bildung einer Dihydroverbindung, die beim Erhitzen LiH abspaltet und in das 2-substituierte Pyridin übergeht. (Analog wurde von den genannten Autoren die *Tschitschibabin*sche Synthese von 2-Aminopyridin aus Pyridin und Natriumamid formuliert.)

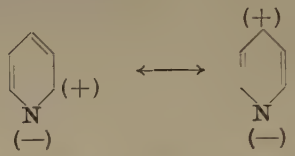


[1] II. Mitteilung: *W. Gruber* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **81**, 83 (1950).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1847 (1930).

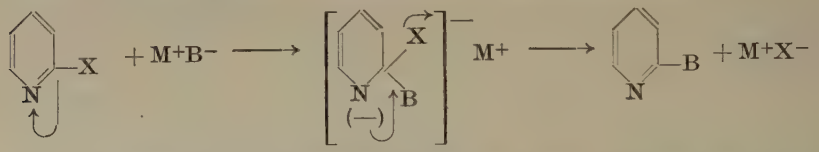
[3] *J. Bergstrom* und *McAllister*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2845 (1930).

Je nach den Versuchsbedingungen reagiert das Pyridin einerseits nach folgenden Grenzformeln:

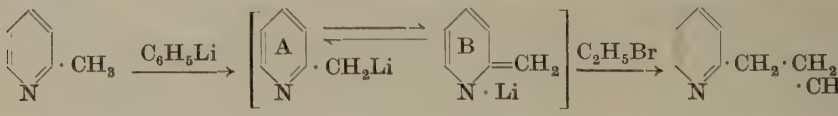


wodurch in α- und γ-Stellung (1,2- bzw. 1,4-Addition) bevorzugt nucleophile Substitution auftritt, die die Abspaltung von Wasserstoff als Hydrid-ion (bzw. Halogen als Halogenid-ion) begünstigt; anderseits dirigiert der positive Stickstoff Substituenten, wie die Nitro- oder Sulfogruppe, in die β-Stellung, jedoch verlaufen diese elektrophilen Substitutionen äußerst schwierig und daher mit schlechten Ausbeuten.

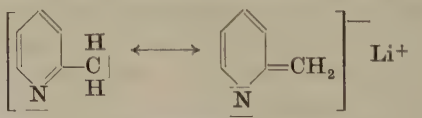
Die folgende Formulierung möge den Austausch von Wasserstoff bzw. Halogen (X) gegen einen Substituenten B veranschaulichen[4]:



E. Bergmann und *W. Rosenthal*[5] konnten zeigen, daß α-Picolin mit Phenyllithium unter Bildung der Lithiumverbindung reagiert, die dann mit Äthylbromid in ausgezeichneter Ausbeute zum Conyrin umgesetzt wurde.



Die Stellung des Lithiums im Molekül schien unsicher, doch deuteten alle bekannten Reaktionen auf Formel A hin. Diese Schwierigkeit kann man jedoch umgehen, wenn man die Verbindung krypto-ionisch formuliert:



Lithiumreaktionen an substituierten α-Picolinen brachten uns dazu, die Synthese des Pyridyl-2-essigsäureesters durchzuführen.

Die Pyridyl-2-essigsäure (I) bzw. ihre Ester (die freie Säure ist sehr wenig beständig) fand Verwendung bei Alkaloidsynthesen[6]. Sie ermög-

[4] *Ch. R. Hauser* und *M. J. Weiß*, J. org. Chemistry **14**, 310 (1949).

[5] J. prakt. Chem. (II) **135**, 267 (1932).

[6] *F. Galinovsky* und *G. Kainz*, Mh. Chem. **77**, 137 (1947). — *G. R. Clemo, W. Mc. G. Morgan* und *R. Raper*, J. chem. Soc. London **1935**, 1743. — *N. J. Leonard* und *R. E. Beyler*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2298 (1948).

licht nämlich die bequeme Darstellung von heterocyclischen Ringsystemen mit einem Stickstoffatom, das 2 Ringen gemeinsam ist, wie sie z. B. in den Lupinenalkaloiden vorliegen. Die Synthese dieser Säure gelang aber bisher nur über das schwer zugängliche 2-Phenacyl-pyridin-oxim, das durch *Beckmann*sche Umlagerung in das Anilid übergeführt wurde. Hierzu lag nur eine unzugängliche Literaturangabe vor[7], bis *F. Galinovsky* und *G. Kainz*[6] die Umlagerung etwas genauer beschrieben.

Gilman und Mitarbeiter[8] verwendeten die Umsetzung von CO_2 mit lithiumorganischen Verbindungen zu den Carbonsäuren als Beweis für die Stellung des Lithiums im Molekül. Man ist jedoch bei Li-Arylen zur Erreichung einer hohen CO_2-Konzentration gezwungen, mit Kohlensäureschnee zu arbeiten. Bei zu geringer Konzentration setzt sich das Li-Salz der Säure nämlich mit nicht umgesetzter Li-Verbindung zum Keton um, das manchmal unter Bildung des tertiären Alkohols weiter reagiert.

$$R \cdot Li + CO_2 \rightarrow R \cdot COOLi; \qquad R \cdot COOLi + R \cdot Li \rightarrow RCO \cdot R;$$
$$R \cdot CO \cdot R + R \cdot Li \rightarrow (R)_3COH.$$

So liefert Phenyllithium beim Durchleiten von CO_2 zum Großteil Benzophenon, mit Kohlensäureschnee aber zu 60% Benzoesäure.

Wir übertrugen diese Reaktion nun auf die Lithiumverbindung des α-Picolins und konnten so auf sehr einfache Weise den Pyridyl-essigester darstellen. Dazu wurde eine ätherische Lösung von Picolyllithium zu einem Überschuß von fester Kohlensäure gegossen und nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur im Vakuum zur Trockene gebracht. Das rückbleibende Gemisch von Li-Salzen wurde direkt mit Methanol und HCl-Gas verestert und lieferte in 35%iger Ausbeute (bezogen auf Picolin) den Methylester II, der zur Identifizierung ins Anilid und dieses durch Umesterung in den Äthylester übergeführt wurde.

Weitere Verbindungen, an denen Lithiumreaktionen studiert wurden, waren das 5-Äthoxy- (III) und das 5-Nitropicolin (VIII).

Ersteres (III) wurde aus dem Kaliumsalz des 5-Oxypicolins (IV) durch Umsetzung mit Äthylbromid gewonnen, die Methylierung mit Diazomethan zum Methoxypicolin V verlief weniger befriedigend. *R. Graf*[9] stellte das 5-Oxypicolin auf ziemlich umständlichem Wege dar, wir zogen die Sulfurierung von α-Picolin und nachfolgende Kalischmelze nach den D. R. P. 541681 und 541036[10] vor, die wir wesent-

[7] *M. P. Oparina*, Chem. Zbl. **1935 I**, 2536 [Chem.-pharmaz. Ind. (russ.: Chimiko-Farmazewtitscheskaja Promyschlennost) Nr. 4, 12 (1934)].

[8] *H. Gilman* und *P. R. van Ess*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1258 (1933). — *H. Gilman* und *F. J. Webb*, ebenda **62**, 987 (1940). — *H. Gilman* und *S. M. Spatz*, ebenda **62**, 446 (1940).

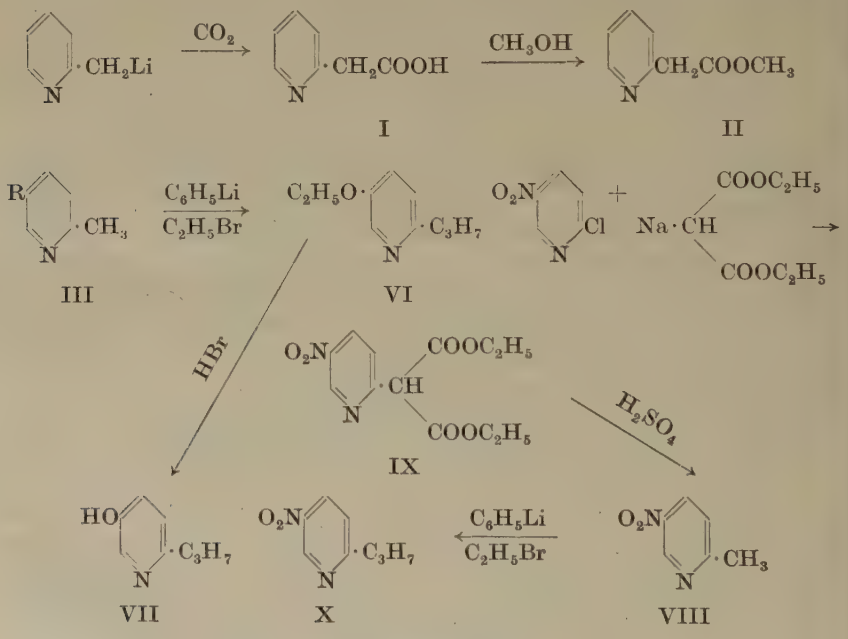
[9] J. prakt. Chem. (II) **133**, 18 (1932).

[10] *Friedländer*, Teerfarbenfabrikation **17**, 2437, 2443.

lich verbessern konnten. In dem Patent wird zwar die Stellung der Sulfogruppe und damit der Oxygruppe als unsicher (3 oder 5) angegeben (das Chem. Zbl.[11] referiert unter 3-Oxypicolin), jedoch konnte *T. Urbansky*[12] 1947 durch Oxydation zur bekannten 5-Oxypicolinsäure die Stellung der Oxygruppe in 5 beweisen.

Die Li-Reaktion an der Äthoxyverbindung III mit nachfolgender Umsetzung mit Äthylbromid zum Äthoxyconyrin VI verlief sehr unbefriedigend. Neben viel Ausgangsmaterial konnte wenig einer öligen, nicht kristallisierenden Substanz gewonnen werden, die nicht zu reinigen war und nicht die gewünschten Analysenwerte lieferte. Bei der Ätherspaltung mit HBr erhielten wir Spuren einer Substanz, die wir nach ihren Eigenschaften für das von uns auf anderem Wege[13] dargestellte 2-Propyl-5-oxypyridin VII halten.

Klarere Ergebnisse lieferte die analoge Reaktion mit 5-Nitropicolin VIII. Dieses war von *E. Plazek*[14] durch direkte Nitrierung von



III R = OC_2H_5
IV R = OH
V R = OCH_3

[11] Chem. Zbl. **1930 II**, 2576.
[12] J. chem. Soc. London **1947**, 132.
[13] *W. Gruber* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **80**, 499 (1949).
[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 577 (1939).

α-Picolin in Spuren dargestellt worden (aus 15 g Picolin erhielt er 0,3 g Nitroprodukt). Durch Kondensation von 2-Chlor-5-nitropyridin mit Na-Malonester zum substituierten Malonester IX (Ausbeute 53%) und anschließende dekarboxylierende Verseifung (90%) konnten wir auf einfachem Wege das 5-Nitropicolin erhalten.

Damit ist diese wertvolle Verbindung, die die Darstellung zahlreicher 5-substituierter Picoline ermöglicht, leicht zugänglich geworden.

Die Umsetzung des Nitropicolins VIII mit Phenyllithium und Äthylbromid lieferte zu 17% das erwartete 2-Propyl-5-nitropyridin X, das mit dem in unserer I. Mittl.[13] beschriebenen Produkt identisch war.

Auch 5-Äthylpicolin liefert bei der Umsetzung mit Phenyllithium und anschließender Reaktion mit Acetonitril zum substituierten Aceton — zum Unterschied von α-Picolin — nur schlechte Ausbeuten[15].

Daraus scheint hervorzugehen, daß die Substitution in 5 die Reaktionsfähigkeit gegenüber Lithiumphenyl stark herabsetzt, während die Umsetzung mit Benzaldehyd zum Stilbazol in allen Fällen ziemlich glatt verläuft.

Experimenteller Teil.

Pyridyl-2-essigsäure-methylester (II).

Zu einer ätherischen Lösung von Lithiumphenyl aus 8,2 g Brombenzol und 0,78 g Li tropften wir unter Kühlung 4,8 g über KOH fraktioniertes α-Picolin. Nach einigem Stehen wurde die Lösung rasch zu zirka 50 ccm Kohlensäureschnee gegossen und nach Beendigung der Reaktion (zirka $^1/_2$ Std.) im Vak. bei Zimmertemp. zur Trockene gebracht.

Den grünlichen, kristallinen Rückstand lösten wir in 100 ccm abs. Methanol und leiteten HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Nach 1stündigem Erhitzen am Wasserbad, Vertreiben des Methanols im Vak. und Freisetzen des Esters mit Sodalösung wurde dieser in Äther aufgenommen und ging im Hochvak. (0,005 Torr, Luftbadtemp. 80 bis 90°) als gelbliches Öl über. Ausbeute: 2,7 g (das sind 35% d. Th.).

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Methanol. Schmp. 142 bis 144°.

$C_8H_9O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 44,21, H 3,15. Gef. C 44,27, H 3,33.

Pyridyl-2-essigsäure-anilid.

0,4 g Methylester II mit 0,3 g Anilin 3 Stdn. im Metallbad auf 170° erhitzt. Den kristallinen Rückstand nach dem Erkalten mit Äther dekantierend waschen, Umlösen aus Benzol. Schmp. 134 bis 136°. Ausbeute: 0,42 g (75% d. Th.).

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13,20. Gef. N 13,15.

Pyridyl-2-essigsäure-äthylester.

1 g Anilid mit 40 ccm abs. Äthanol und HCl-Gas wie beim Methylester II beschrieben, umgeestert. Bei 0,005 Torr und 70 bis 80° gingen 0,57 g (75% d. Th.) schwach grünliches Öl über.

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Äthanol. Nadeln. Schmp. 138 bis 139°.

[15] *A. Burger* und *G. E. Ullyot*, J. org. Chemistry **12**, 342 (1947).

5-Oxy-2-methylpyridin (IV).

18 g α-Picolin wurden mit 100 g 20% Oleum und 0,5 g HgO, wie im D. R. P. 541036 angegeben, sulfuriert. Ausbeute: 30 g Natriumsalz (77% d. Th.).

Die Aufarbeitung der Kalischmelze vereinfachten wir insofern, als wir die erstarrte Schmelze (aus 30 g Natriumsalz und 75 g KOH) nach dem Lösen in Wasser mit HCl eben schwach ansäuerten und die Lösung nach dem Übersättigen mit Bikarbonat im Apparat extrahierten. Ausbeute: 12 g (70% d. Th.). Umlösen aus Benzol: Schmp. 166 bis 167°.

5-Äthoxy-2-methylpyridin (III).

6 g Oxypicolin IV mit 33 ccm alkohol. KOH (1 ccm = 95 mg KOH) zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 50 ccm abs. Äthanol mit 6 g Äthylbromid 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des KBr die Lösung im Vak. vom Alkohol befreit, den Rückstand alkalisch gemacht und ausgeäthert.

Farbloses Öl von eigenartigem Geruch. $Sdp._9$: 83°. Ausbeute: 4,5 g (60% d. Th.).

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Methanol. Schmp. 137 bis 139°.

$C_8H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. OC_2H_5 12,30, Gef. OC_2H_5 12,11.

5-Äthoxy-2-stilbazol.

450 mg Äthoxypicolin II wurden mit 400 mg Benzaldehyd und einem Körnchen $ZnCl_2$ im Rohr 5 Stdn. auf 200° erhitzt.

Das Stilbazol ging bei 0,005 Torr und 100 bis 120° als gelbes, erstarrendes Öl über. Ausbeute zirka 40%. Aus Äther-Petroläther gelbe Prismen. Schmp. 70 bis 72°.

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. OC_2H_5 19,98. Gef. OC_2H_5 19,91.

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Äthanol. Schmp. 215 bis 217°.

5-Acetoxy-2-methylpyridin.

Dargestellt aus 220 mg Oxypicolin IV und 500 mg Essigsäureanhydrid durch 1stündiges Erhitzen am Wasserbad. Öl von angenehmem Geruch, das bei 0,005 Torr und 30 bis 40° farblos übergeht. Ausbeute fast quantitativ.

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Methanol-Wasser. Nadeln. Schmp. 146 bis 147°.

$C_8H_9O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 14,73. Gef. N 14,60.

5-Methoxy-2-methylpyridin (V).

4 g Oxypicolin IV, in 40 ccm Äther suspendiert, haben wir mit 160 ccm ätherischer Diazomethanlösung übergossen (aus 8 g Nitrosomethylharnstoff). Nach 24 Stdn. wurde der Äther vom öligen roten Rückstand abdestilliert und dieser der Hochvakuumdestillation unterworfen. Dabei gingen bei 0,005 Torr und 40 bis 50° 1,5 g farbloses Öl (35% d. Th.) und bei 120 bis 130° 2 g Ausgangsmaterial über. Der Rest war verharzt.

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Äthanol. Nadeln. Schmp. 138 bis 140°.

$C_7H_9ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15,90. Gef. N 15,97.

Lithiumreaktion am 5-Äthoxypicolin III.

4 g Äthoxy-Picolin III tropften wir in eine Lithiumphenyllösung aus 4,6 g Brombenzol und 0,43 g Li. Nach einigem Stehen wurden 3,2 g Äthylbromid zugegeben und nach dem Zersetzen mit Wasser der Äther abgetrennt und mehrmals nachgeäthert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf bei 80 bis 110° gingen im Wasserstrahlvak. 1,3 g einer öligen Substanz bei 150 bis 160° über (ber. OC_2H_5 27,27%, gef. OC_2H_5 16,6%).

Das Öl gab kein kristallisiertes Pikrat oder Platinsalz.

Ätherspaltung.

1 g obigen Öls mit 4 ccm konst. siedender HBr 4 Stdn. erhitzt, die alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert und hierauf CO_2 bis zur bikarbonatalkal. Reaktion eingeleitet. Erneutes Ausäthern lieferte 50 mg zähes, glasiges Öl, das im Hochvak. (0,005 Torr, 90 bis 100°) überging. Dieses war nicht zur Kristallisation zu bringen, lieferte kein krist. Derivat und zeigte rotbraune $FeCl_3$-Reaktion. Löslich in 1%iger KOH.

2-(5-Nitropyridyl)-malonester (IX).

Natriummalonester (aus 6,4 g Malonester und 0,92 g Na in 80 ccm abs. Äther bis zur Lösung des Na und Abdampfen des Äthers dargestellt) wurde mit 6,3 g 2-Chlor-5-nitropyridin durch 1stündiges Zusammenschmelzen auf 120° kondensiert. Die rote Schmelze nahmen wir in Wasser auf und ätherten mehrmals aus. Bei 0,005 Torr ging bis 100° Ausgangsmaterial und von 150 bis 160° 6 g (53% d. Th.) eines gelbroten, erstarrenden Öls über. Aus Alkohol Nadeln. Schmp. 97 bis 99°.

Die Substanz löst sich mit blutroter Farbe in verdünnten Alkalien.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$. Ber. OC_2H_5 31,91. Gef. OC_2H_5 31,58.

5-Nitro-2-methylpyridin (VIII).

6 g Malonester IX haben wir mit 50 ccm Schwefelsäure (1 : 2) 4 Stdn. auf 120 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die mit Soda alkalisch gemachte Lösung gut ausgeäthert und der Abdampfrückstand im Hochvak. (0,005 Torr, Luftbad 50 bis 60°) sublimiert. Ausbeute 2,6 g (90% d. Th.).

Aus Äther-Petroläther Blättchen. Schmp. 110 bis 112°.

$C_6H_6O_2N_2$. Ber. N 20,28. Gef. N 20,22.

Pikrat. Aus Äther, Umlösen aus Methanol. Schmp. 130 bis 131°.

Lithiumreaktion am 5-Nitropicolin VIII (2-Propyl-5-nitropyridin X).

1,5 g 5-Nitropicolin wurden mit einer Lithiumphenyllösung (aus 1,7 g Brombenzol und 0,16 g Li) und mit 1,2 g Äthylbromid wie beim Äthoxypicolin III beschrieben, umgesetzt.

Im Hochvak. gingen bis 50° Ausgangsmaterial und von 60 bis 70° 310 mg (17% d. Th.) 2-Propyl-5-nitropyridin X über.

Platinsalz. Aus salzsaurer Lösung gefällt, Reinigung: Waschen mit verd. HCl, Alkohol und Äther. Schmp. 175 bis 177° (Zers., Vak.-Röhrch.).

$(C_8H_{10}N_2O_2)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26,31. Gef. Pt 26,25.

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

VI. Mitteilung: Über Oxybenzylamine und ihre N-Acylderivate.

Von

G. Zigeuner, E. Ziegler und F. Aspan.

Mikroelementaranalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

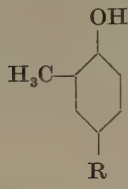
Wie *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[1–4] in einer Reihe von Arbeiten nachwiesen, unterliegen Phenolderivate vom Dioxydiphenylmethan- und Phenolalkoholtypus allgemein einer Spaltung bei Einwirken von Diazoniumsalzen. Als Ursache der Spaltbarkeit von Phenolalkoholen wurde neben dem E- und A-Effekt des phenolischen Hydroxyls der alternierende des alkoholischen Hydroxyls angesehen. Demnach müßten andere, am Methylen sitzende Schlüsselatome gleichfalls die kationoide Ablösbarkeit des Methylens in Oxybenzylverbindungen bedingen. Diese Ansicht wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Der A-Effekt des Stickstoffs in Oxybenzylaminen und ihren N-Acylderivaten bewirkt allgemein die Ablösung des Methylens durch das Diazoniumkation und wird, wie die Kupplungsfähigkeit der Phthalimidomethyl- und Chloracetylaminomethylphenole zeigt, durch den Acylrest kaum beeinflußt.

Ebenso wie bei p-Oxybenzylalkoholen[5] erweist sich die vom gelockerten Methylen besetzte p-Stelle in ihrer Reaktionsfähigkeit der freien o-Stelle überlegen. Das 4-Phthalimidomethyl-2-methylphenol (I) wird bei Einwirken von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid im alkalischen

[1] Mh. Chem. **79**, 42 (1948).
[2] Mh. Chem. **79**, 358 (1948).
[3] Mh. Chem. **79**, 363 (1948).
[4] Mh. Chem. **79**, 371 (1948).
[5] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, unveröffentlicht.

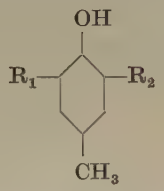
Medium glatt in 4-(4′-Nitrobenzolazo)-2-methyl-phenol (II) und Oxymethylphthalimid gespalten. Als Zersetzungsprodukte der Methylolverbindung konnten Formaldehyd und Ammoniak nachgewiesen werden.



I $R = —CH_2 \cdot N : (CO)_2 \cdot C_6H_4$
II $R = —N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

Hingegen gelang es nicht, die Phthalimidomethylgruppe des N-[2-Oxy-5-methyl-benzyl]-phthalimids (III) durch Diazoniumsalze zu verdrängen. Da die Kupplung der Phthalimidoverbindung III infolge teilweiser Verseifung der Phthalimido- zur Phthalamidogruppe Mischprodukte ergab, wurde die Verbindung III durch Kochen mit wäßrigen Alkalien in das Phthalamidderivat IV übergeführt. Auch bei letzterem findet der Angriff des Diazoniumsalzes an der freien o-Position statt. Ein Versuch, die Phthalamidomethylgruppe des Benzolazokörpers V durch Anwendung des besonders reaktionsfähigen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids zu eliminieren, mißlang.

III $R_1 = H$, $R_2 = —CH_2 \cdot N : (CO)_2 \cdot C_6H_4$
IV $R_1 = H$, $R_2 = —CH_2NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
V $R_1 = N_2 \cdot C_6H_5$, $R_2 = —CH_2NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$



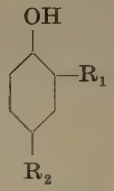
Während der alternierende Effekt des Methyl-Sauerstoffs im p-Homosaligenin[2] die bevorzugte Ablösung des Methylols vor dem Wasserstoff der reaktiven o-Position ermöglicht, ist der alternierende Effekt des Stickstoffs der Aminomethylphenole III und IV zu klein, um gleichfalls die Verdrängung der acylierten Aminomethylgruppen vor dem Wasserstoff der reaktiven o-Positionen hervorzurufen. Aus demselben Grund verhält sich das 2-Oxy-3-phthalimidomethyl-5-methyl-azobenzol (V) Diazoniumsalzen gegenüber passiv, während der Ersatz des Methylols im 2-Oxy-3-benzolazo-5-benzylalkohol infolge der größeren alternierenden Wirkung des Sauerstoffs noch möglich ist.

Das im D. R. P. 134979[6] als 2- od. 4-Phthalimidomethylphenol beschriebene Einwirkungsprodukt von Methylolphthalimid auf Phenol (Schmp. = 205°) kuppelt glatt zu einem Benzolazokörper der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_5N_8$. Die Einwirkung von Chinonchlorimid führt zu einem tiefblau gefärbten Indophenol. Wie *E. Ziegler* und *K. Gartler*[7]

[6] Friedländer **6**, 143.
[7] *E. Ziegler* und *K. Gartler*, Mh. Chem. **79**, 637 (1948).

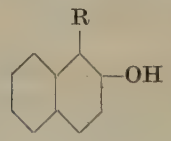
feststellten, verdrängt das Chinonchlorimid gelockerte Methylene, die sich in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl befinden. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß in allen jenen Fällen, bei denen es zu einer Verdrängung des p-ständigen

VI $R_1 = -CH_2 \cdot N : (CO)_2 \cdot C_6H_4$, $R_2 = H$
VII $R_1 = -CH_2N : (CO)_2 \cdot C_6H_4$, $R_2 = -N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

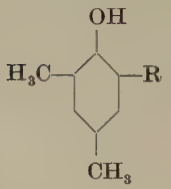


gelockerten Methylens durch Chinonchlorimid kommt, die Spaltung durch p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid noch viel glatter verläuft. Nachdem nun die Kupplung des Monophthalimidomethylphenols mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ohne Verdrängung des Phthalimidomethylrestes verläuft und die Indophenolreaktion in p-Stellung glatt eintritt, muß es sich im erwähnten Phthalimidomethylphenol um das 2-Phthalimidomethylphenol (VI) handeln. Die Angaben des D. R. P. 134979 über die Konstitution des Phthalimidomethylkörpers VI sind demnach richtiggestellt.

Erwartungsgemäß leicht wurden die Chloracetamidomethyl- und Aminomethylreste der β-Naphtholderivate VIII und IX und der Xylenolderivate X und XI durch den Benzolazorest ersetzt.



VIII $R = -CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$
IX $R = -CH_2 \cdot NH_2$



X $R = -CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$
XI $R = -CH_2 \cdot NH_2$

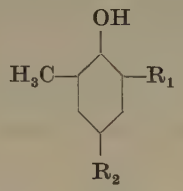
Das 2,4-Bis(aminomethyl)-6-methyl- (XIII) und das 2,6-Bis(aminomethyl)-4-methyl-phenol (XVII), sowie ihre N-Chloracetylderivate XII und XVI verhielten sich analog den entsprechenden Phenoldialkoholen[1, 8].

Zur Darstellung der eben erwähnten N-Acylverbindungen XII und XVI bedienten wir uns der von *A. Einhorn*[9] zur Synthese des 1-Chloracetamidomethyl-β-naphthols (VIII) angewandten Methode. Die Kondensationen von o- und p-Kresol mit Methylolchloracetamid ergaben Aus-

[8] Mh. Chem. **79**, 89 (1948).
[9] Liebigs Ann. Chem. **361**, 161 (1908).

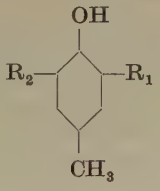
beuten von 40 bis 60%. Die überraschend leichte Verseifbarkeit der Chloracetamidomethylphenole läßt diese als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Oxybenzylaminen besonders geeignet erscheinen.

Die Kupplung der Bis-chloracetamidomethyl-phenole XII und XVI führte zum 2-Chloracetamidomethyl-4-(4′-nitrobenzolazo)-6-methyl- (XIV) bzw. 2-Chloracetamidomethyl-4-methyl-6-benzolazo-phenol (XVIII). Als zweites Spaltprodukt mußte gemäß den in früheren Arbeiten vertretenen



XII $R_1 = R_2 = —CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$
XIII $R_1 = R_2 = —CH_2 \cdot NH_2$
XIV $R_1 = —CH_2NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, $R_2 = —N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
XV $R_1 = —CH_2 \cdot NH_2$, $R_2 = —N_2 \cdot C_6H_5$

Anschauungen Methylolchloracetamid entstehen. Dieses konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht als solches isoliert werden, doch weisen das Auftreten von Formaldehyd und Ammoniak mit Sicherheit auf seine intermediäre Bildung hin.



XVI $R_1 = R_2 = —CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$
XVII $R_1 = R_2 = —CH_2 \cdot NH_2$
XVIII $R_1 = —CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, $R_2 = —N_2 \cdot C_6H_5$
XIX $R_1 = —CH_2 \cdot NH_2$, $R_2 = —N_2 \cdot C_6H_5$

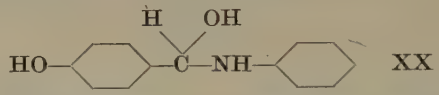
Ebenso glatt verlief die Umsetzung der Bis-aminomethyl-verbindungen XIII und XVII mit Benzoldiazoniumchlorid zum 4-Oxy-3-methyl-5-aminomethyl- (XV) und 2-Oxy-3-aminomethyl-5-methyl-azobenzol (XIX). Spontane Zersetzung des durch Verdrängung der Aminomethylgruppe entstandenen Formaldehydammoniaks bedingt den schon während der Kupplung auftretenden starken Ammoniakgeruch.

Das von *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*[10] in seiner Konstitution sichergestellte 4,4′,4″-Trioxy-3,5-3′,5′-3″,5″-hexamethyltribenzylamin wurde durch Benzoldiazoniumchlorid in 4-Oxy-3,5-dimethylazobenzol, Formaldehyd und Ammoniak gespalten.

[10] Mh. Chem. **80**, 160 (1949).

Durch Umsetzung des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamins mit Formaldehyd und 2,4-Xylenol konnte das 2,2′-Dioxy-3,5-3′,5′-tetramethyldibenzylamin erhalten werden, welches bei Zugabe von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid intensiv tiefrot kuppelte. Infolge der schlechten Laugenlöslichkeit des erwähnten Benzylamins wurde auf die weitere Ausarbeitung des Versuches verzichtet.

Nach *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*[11] ist für die Reaktionsträgheit von p-Oxyphenylcarbonylverbindungen gegenüber Diazoniumsalzen die aufrichtende Tendenz und somit elektronenabziehende Wirkung der Carbonylgruppen von maßgebender Bedeutung. Eine Aufhebung dieser Effekte durch Bildung einer Anlagerungsverbindung an der Carbonylgruppe müßte die Kupplungsfähigkeit des Systems hervorrufen. Tatsächlich



XX

wird die Anlagerungsverbindung XX bei Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol und Formanilid gespalten.

Experimenteller Teil.

1. *2-Methyl-5-phthalimidomethyl-phenol (I).*

5 g Methylolphthalimid und 3,7 g o-Kresol wurden mit 25 ccm konz. HCl und 12 ccm Alkohol 4 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach ungefähr 1 Std. begann sich ein Öl abzuscheiden, das nach dem Erkalten kristallin erstarrte. Die durch Anreiben und Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen Stäbchen schmolzen bei 167°.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. N 5,24. Gef. N 5,51.

2. *Kupplung von 2-Methyl-5-phthalimidomethyl-phenol (I). 4-(4′-Nitrobenzolazo)-2-methyl-phenol (II).*

Der bei Kupplung der Verbindung I mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid anfallende Azokörper II wurde mehrmals aus Trichloräthylen umkristallisiert und schmolz bei 201°; Mischschmp. mit 4-(4′-Nitrobenzolazo)-2-methylphenol: 201°.

3. *N-2-Oxy-5-methyl-benzyl-phthalimid (III).*

2 g Methylolphthalimid wurden mit 2,45 g p-Kresol (doppelt mol.) in 10 ccm konz. HCl 24 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Die während der Reaktion entstandene Kristallmasse wurde mit wenig Alkohol angerieben und mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Plättchen, Schmp. 137°.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. C 71,90, H 4,90, N 5,24.
Gef. C 71,77, H 4,94, N 5,31.

---

[11] Mh. Chem. 80, 359 (1949).

4. *N-2-Oxy-5-methyl-benzyl-phthalamidsäure (IV).*

0,5 g Phthalimidomethyl-p-kresol III wurden in 10 ccm 5%iger wäßr. NaOH $^1/_2$ Std. zum Sieden erhitzt. Nach Ansäuern mit HCl schied sich die Verbindung IV kristallin ab. Farblose Balken aus Trichloräthylen bzw. verd. Alkohol. Schmp. 166°.

$C_{16}H_{15}O_4N$. Ber. C 67,34, H 5,30, N 4,91.
Gef. C 67,22, H 5,34, N 5,17.

5. *2-Benzolazo-4-methyl-6-phthalamidomethyl-phenol (V).*

1 g Phthalamidsäure IV wurde in 50 ccm 5%iger NaOH gelöst und mit der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchloridlösung gekuppelt. Nach Ansäuern mit HCl kristallisierte der so gewonnene orangegelbe amorphe Niederschlag aus Trichloräthylen in feinen Nadeln. Schmp. 166°.

$C_{22}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 67,85, H 4,92, N 10,79.
Gef. C 67,88, H 4,82, N 10,82.

6. *Kupplung des 2-Phthalimidomethylphenols (VI).*

Der Phthalimidokörper VI wurde mit der äquimol. Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt und angesäuert, wobei sich der Azokörper VII kristallin abschied. Nadelbündel aus Nitrobenzol; Schmp. 220 bis 221°.

$C_{21}H_{14}O_5N_3$. Ber. N 13,93. Gef. N 14,11.

Die alkalische Lösung des Phthalimidokörpers VI färbte sich bei Zusatz von Chinonimidchlorid tief blaugrün.

7. *Kupplung des 1-Chloracetamidomethyl-β-naphthols (VIII).*

1 g 1-Chloracetamidomethyl-β-naphthol (VIII) wurde in 25 ccm 5%iger NaOH gelöst und tropfenweise mit der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt. Die Kupplung trat augenblicklich unter Abscheidung eines ziegelroten, kristallinen Niederschlages ein. Prismatische Nadeln aus Alkohol; Schmp. 131°. Mischschmp. mit 1-Benzolazo-β-naphthol: 131°.

8. *Kupplung des 1-Aminomethyl-β-naphthols (IX).*

1 g des nach *A. Einhorn*[9] dargestellten Aminomethyl-β-naphthol-chlorhydrats (IX) wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm 5%iger NaOH versetzt und mit der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Der Azokörper kristallisierte aus Alkohol in rostbraun glänzenden Nadeln und schmolz bei 131°; Mischschmp. mit 1-Benzolazo-β-naphthol: 131°.

$C_{16}H_{12}ON_2$. Ber. N 11,29. Gef. N 10,96.

9. *2,4-Dimethyl-6-chloracetamidomethylphenol (X).*

Die Verbindung X wurde in der unter Punkt 15 angegebenen Weise dargestellt. Nadeln aus Methylcyclohexan; Schmp. 116°.

$C_{11}H_{14}O_2NCl$. Ber. N 6,15. Gef. N 6,12.

Bei Kupplung der Verbindung X mit der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchlorid schied sich das 2-Oxy-3,5-dimethylazobenzol kristallin ab. Dunkelrote Nadeln aus Alkohol; Schmp. 89°.

10. *2-Oxy-3,5-dimethylbenzylaminochlorhydrat (XI).*

Das Chlorhydrat XI wurde durch Verseifung der Verbindung X mit alkohol. wäßr. HCl dargestellt. Farblose Nadeln; Schmp. 235° u. Zers.

$C_9H_{14}ONCl$. Ber. N 7,46. Gef. N 7,23.

Durch Kupplung der Verbindung XI mit Benzoldiazoniumchlorid wurde das 2-Oxy-3,5-dimethylazobenzol in quantitativer Ausbeute erhalten.

11. *2-Methyl-4,6-bis-(chloracetamidomethyl)-phenol (XII).*

2 g o-Kresol wurden in 12 ccm mit HCl gesättigtem Alkohol gelöst, langsam mit der doppelt mol. Menge Methylolchloracetamid versetzt und nach 12 Stdn. Stehen auf Eis gegossen. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrte nach einigen Stdn. kristallin, wurde mit Aceton angerieben und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln; Schmp. 163 bis 164°.

$C_{13}H_{16}O_3N_2Cl_2$. Ber. N 8,78. Gef. N 8,83, 8,73.

12. *2-Methyl-4-(4'-nitrobenzolazo)-6-chloracetamidomethylphenol (XIV).*

Bei Kupplung der Bis-chloracetamidomethylverbindung XII mit der äquimol. Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid im alkalischen Medium wurde nach Ansäuern mit HCl der Azokörper XIV in braunroten Kristallen erhalten. Feine hellrote Kristalle aus Eisessig bzw. Trichloräthylen; Schmp. 216 bis 217°.

$C_{16}H_{15}O_4N_4Cl$. Ber. N 15,44. Gef. N 15,10.

13. *Chlorhydrat des 2-Methyl-4,6-bis-(aminomethyl)-phenols (XIII).*

Die Verseifung der Verbindung XII wurde in der unter Punkt 17 angegebenen Weise durchgeführt. Feine Nadeln aus absol. Alkohol und Benzol. Verbindung verharzt bei 222° unter Braunrotfärbung.

$C_9H_{16}ON_2Cl_2$. Ber. C 45,24, H 6,70, N 11,71.

Gef. C 45,58, H 6,30, N 11,32.

14. *Chlorhydrat des 2-Aminomethyl-4-benzolazo-6-methyl-phenols (XV).*

0,7 g Chlorhydrat XIII wurden in wenig Wasser gelöst, mit 100 ccm NaOH versetzt, mit der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt und unter Eiskühlung in überschüssige konz. HCl gegossen. Das ausgeschiedene Chlorhydrat des Azokörpers XV zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zugabe von wenigen Tropfen konz. HCl einen Schmp. von 224 bis 225° u. Zers.

$C_{14}H_{16}ON_3Cl$. Ber. N 15,13. Gef. N 14,75, 14,83.

15. *4-Methyl-2,6-bis-(chloracetamidomethyl)-phenol (XVI).*

2 g p-Kresol wurden in 12 ccm mit HCl gesättigtem Alkohol gelöst und langsam portionsweise mit der doppelt mol. Menge Methylolchloracetamid versetzt. Nach 12 Stdn. Stehen wurde auf Eis gegossen; das ölig anfallende Reaktionsprodukt erstarrte nach ungefähr $^1/_2$ Std. kristallin. Platten aus verd. Alkohol, Nadeln aus Benzol; Schmp. 160°.

$C_{13}H_{16}O_3N_2Cl_2$. Ber. N 8,78. Gef. N 8,68.

16. *2-Benzolazo-4-methyl-6-chloracetamidomethyl-phenol (XVIII).*

Eine Lösung der Verbindung XVI in verd. NaOH kuppelte auf Zugabe der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchlorid augenblicklich. Der Azokörper XVIII kristallisierte aus Alkohol in fächerförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 166,5°.

$C_{16}H_{16}O_2N_3Cl$. Ber. N 13,22. Gef. N 13,33.

17. *Chlorhydrat des 4-Methyl-2,6-bis-(aminomethyl)-phenols (XVII).*

0,4 g der Verbindung XVI wurden in 4 ccm Alkohol und 1 ccm konz. HCl 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die klare Lösung abgekühlt und durch Durchleiten eines Luftstromes eingeengt. Es schieden sich farblose verfilzte Nadeln ab, die mehrmals aus absol. Alkohol unter Zugabe von Benzol umkristallisiert wurden. Die Verbindung XVII sintert bei 205° unter Braunfärbung und verharzt allmählich bei weiterem Erhitzen.

$C_9H_{16}ON_2Cl_2$. Ber. N 11,71. Gef. N 11,72.

18. *Chlorhydrat des 2-Aminomethyl-4-methyl-6-benzolazophenols (XIX).*

1 g Chlorhydrat XVII wurde in 50 ccm 10%iger Lauge gelöst, mit der äquimol. Menge Benzoldiazoniumchloridlösung gekuppelt und unter Eiskühlung in überschüssige konz. HCl gegossen, wobei sich das Chlorhydrat des Azokörpers XIX in orangefarbenen Kristallen abschied. Feine goldfarbene Nadeln aus Wasser-Salzsäure. Schmp. 202° u. Zers.

$C_{14}H_{16}ON_3Cl$. Ber. N 15,13. Gef. N 15,04.

19. *Kupplung des 4,4',4''-Trioxy-3,5-3',5'-3'',5''-hexamethyltribenzylamins.*

Die alkalische Lösung des Tribenzylamins kuppelte augenblicklich. Durch Ansäuern, Umkristallisieren aus Essigsäure und Sublimieren im Vak. (Wasserstrahlpumpe) wurde das 4-Oxy-3,5-dimethylazobenzol in orangefarbenen Nadeln erhalten; Schmp. 95°.

20. *2,2'-Dioxy-3,5-3',5'-tetramethyl-dibenzylamin.*

0,5 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylamin wurden mit der 3fach mol. Menge 2,4-Dimethylphenol und 3 ccm 40%iger wäßr. Formaldehydlösung 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt, wobei sich ein gelbbraunes Öl abschied; nach Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit wenigen Tropfen konz. HCl versetzt. Das Chlorhydrat des 2,2'-Dioxy-3,5-3',5'-tetramethyldibenzylamins schied sich in farblosen Nadeln ab; Schmp. 182°; Mischschmp. mit einem nach *K. Hultzsch*[12] dargestellten Präparat: 182°.

Eine alkalische Lösung des 2,2'-Dioxy-3,5-3',5'-tetramethyldibenzylamins kuppelte nach Zugabe von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid tief dunkelrot.

21. *Kupplung der Verbindung XX.*

Eine alkalische Lösung der Verbindung XX wurde mit der äquimol. Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt, wobei die Kupplung unter Tiefrotfärbung eintrat.

Als Spaltprodukte wurden das 4-(4'-Nitrobenzolazo)-phenol (Schmp. 213°) und das 2,4-Bis-(4'-nitrobenzolazo)-phenol (Schmp. 278°) isoliert.

---

[12] *K. Hultzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 16 (1949).

Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs.[1]

Von

H. Nowotny und K. Bachmayer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 29. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Problem, das uns bei den hier zu besprechenden Verbindungen entgegentritt, ist eng mit der Frage nach dem Bindungscharakter im festen Zustand verknüpft und stellt eine weitere Anwendung valenzchemischer Überlegungen in Legierungssystemen und dazu verwandten Dreistoffsystemen dar. Daß man bei diesen die Stabilität einer bestimmten Verbindungsgruppe vom Standpunkt der gegenseitigen Stellung der Partner im Periodensystem und weniger vom Wertigkeitsbegriff allein zu betrachten hat, wird mit immer größerem Nachdruck betont. Die Möglichkeit für die geschlossene Beurteilung von Übergängen im Bindungstyp läßt sich durchführen, soferne man einen bestimmten Strukturtyp herausgreift.

Ein durch seine Häufigkeit bemerkenswerter A_2B-Typ liegt im Flußspatgitter vor und *E. Zintl*[2] konnte hier besonders eindrucksvoll die Gültigkeit von Valenzbeziehungen in der Legierungschemie zeigen. Was das formale Valenzprinzip leistet, erhellt aus der Tatsache, daß sich selbst ternäre Verbindungen mit solchem Gitter systematisch aufbauen lassen. Stammt der B-Partner aus der Stickstoffreihe, so sollte eine Kombination mit einem 1wertigen und einem 2wertigen positiven Ion einen stabilen C_1-Typ liefern. Derartige Verbindungen bzw. intermetallische Phasen wurden in der Tat von *H. Nowotny* und *W. Sibert*[3] in den Systemen Cu—Mg—Sb, Cu—Mg—Bi, Ag—Mg—As, Cu—Cd—Sb gefunden und in der Folge stellten *F. Laves*[4] bei Li—Mg—As(Sb, Bi) sowie *R. Juza* und *F. Hund*[5] bei Li—Mg(Zn)—N

[1] Vgl. *H. Nowotny* und *K. Bachmayer*, Mh. Chem. **80**, 734 (1949).

[2] Angew. Chem. **52**, 1 (1939).

[3] Z. Metallkunde **33**, 391 (1941).

[4] In *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

die Flußspatstruktur fest. Dabei schließen sich die Nitride in ihrem Verhalten weitgehend an die Oxyde an, sind gefärbt und ohne Merkmale metallischer Bindung.

Zweierlei ist an diesen ternären Valenzbindungen zu verfolgen. Erstens die Art der Verteilung der Plätze und zweitens der Übergang vom Salz zum metallischen Gitter[6]. Die Punktlagen sind interessanterweise nicht immer nach dem gleichen Schema besetzt. Bei LiMgN, dem salzartigen Vertreter dieser Gruppe, sind die Li- und Mg-Ionen statistisch über die F-Ionenplätze verteilt, während bei LiZnN, AgMgAs die positiv geladenen Bausteine geordnet sind. Merkwürdig ist die Art der Besetzung in der sehr ähnlichen Verbindung CuZnAs, wo nur Zn und As feste Plätze (Ca-Ion und 1 F-Ion) einnehmen; die Kupferionen(-atome) befinden sich statistisch in Lücken verteilt[7]. Ebenso auffallend ist die Anordnung bei CuMgSb, CuCdSb und CuMgBi, bei denen nunmehr Cu auf der Ca-Ionen-Lage sitzt. Unter der Annahme einer vollständigen Ionisierung, entsprechend einem salzartigen Aufbau, würde dies eine beträchtliche Unsymmetrie der Ladungsverteilung nach sich ziehen und das Gitter instabil machen. Hier wird in immer stärkerem Maße die Stabilität durch die Radienverhältnisse mitbestimmt in dem Sinne, daß das kleine Kupferatom zwischen den beiden großen Partnern (Atomen, nicht Ionen) sitzt. Gleichzeitig geht der Salzcharakter zugunsten des metallischen zurück und die Valenzbeziehung bewahrt sozusagen nur mehr das Gedächtnis an die möglichen heteropolaren Verknüpfungen. Es sei bemerkt, daß man schließlich auch bei Mg_2Pb keinesfalls an einen Aufbau gemäß $Mg_2^{++}Pb^{4-}$ denken darf, wenn zwar die meisten der genannten Flußspatgitter in Legierungen, wie Farbe und Sprödigkeit erkennen lassen, manche Ähnlichkeit mit Salzen aufweisen. Über die Anordnung in LiMgAs(Sb, Bi) ist nichts bekannt; sie sollte aber jener der Nitride analog sein.

Auf Grund obiger Überlegungen ist unschwer das Bestehen der Verbindungen LiMg(Zn)—P und Li—Zn—As vorauszusagen. Sie haben sämtlich die erwartete Flußspatstruktur[8].

Herstellung der Verbindungen.

Diese erfolgte durch Erhitzen der Komponenten in einem Tiegel aus schwer schmelzbarem Glas, der sich in einem Bombenrohr befand. Wegen

[6] Z. anorg. allg. Chem. **257**, 1 (1948).

[7] *H. Nowotny*, Z. Metallkunde **34**, 237 (1942); Z. Metallforsch. **1**, 35 (1946).

[7] *H. Nowotny*, Z. Metallforsch. **1**, 38 (1946).

[8] Es wurden auch Proben gemäß der Zusammensetzung $Me_IMe_{II}X$ in den Systemen Li—Zn—Sb und Li—Zn—Bi untersucht, doch konnte die entsprechende ternäre Phase nicht gefunden werden. Da das System Zn—Bi eine breite Mischungslücke in der Schmelze zeigt, ist damit ein Anzeichen für die geringe Affinität zur Bildung einer ternären Phase gegeben.

des hohen Dampfdruckes von Phosphor wurde bei der Einwaage ein geringfügiger Überschuß an dieser Komponente zugegeben. Zwecks guter Homogenisierung wurden die LiMgP- und LiZnP-Proben auf etwa 650° C erhitzt und 8 Stdn. bei dieser Temperatur belassen; die LiZnAs-Proben blieben 5 Stdn. bei 550°. Die Abkühlung der Verbindungen erfolgte im Ofen. Ein nennenswerter Angriff auf das Tiegelmaterial konnte nicht festgestellt werden. Da die so hergestellten Proben einwandfrei homogen erhalten werden konnten, erübrigte sich eine chemische Analyse.

Als Ausgangsstoffe benutzten wir:
Lithium der Firma Kahlbaum-Berlin;
Magnesium der I. G. Farbenindustrie A. G.-Bitterfeld;
Zink p. a. der Firma Merck-Darmstadt;
Phosphor;
Arsen.

Die beiden ternären Phosphide sind braun gefärbt, nicht metallisch und spröde; das Arsenid zeigt dagegen bereits metallischen Glanz, aber ebenfalls ein sprödes Verhalten. Die Verbindungen sind merklich luftempfindlich; insbesondere geben die Phosphide an feuchter Luft sofort Phosphorwasserstoff ab und reagieren mit großen Mengen an Wasser oder Säuren explosionsartig.

Röntgenographische Untersuchung.

Die gepulverten Proben wurden in Markröhrchen röntgenographiert. Sämtliche Aufnahmen ergeben die für den C_1-Typ charakteristische Interferenzfolge[9]. Die Diagramme können eindeutig mit einer kfz. Zelle indiziert werden, wobei die Reflexe für $h + k + l = 4n$ stark, für $h + k + l =$ ungerade mittel und für $h + k + l = 4n + 2$ schwach bis verschwindend sind. Die Auswertung der Diagramme geht aus den Tabellen 1 und 2 hervor.

Aus diesen Aufnahmen berechnen sich die Gitterkonstanten zu:

$$a_w = 6{,}01_1\, kX.E \text{ für LiMgP,}$$

$$a_w = 5{,}91_2\, kX.E \text{ für LiZnAs und}$$

$$a_w = 5{,}76_8\, kX.E \text{ für LiZnP.}$$

Dabei muß bemerkt werden, daß für andere LiZnP-Präparate ein kleinerer Wert als der oben angegebene gefunden wird; besonders auf Grund eines Diagramms, bei dem eine Partikel um eine deutlich ausgeprägte rationale Richtung gedreht wurde, kann ein endlicher Homogenitätsbereich von LiZnP erschlossen werden. Die naheliegendste Anordnung der 12 Atome (Ionen), entsprechend dem C_1-Typ, wäre P(As) in 000, fz., Li in 1/4 1/4 1/4 fz. und Mg(Zn) in 3/4 3/4 3/4 fz. in der Annahme, daß diese Verbindungen noch merklichen Salzcharakter besitzen. Grundsätzlich

[9] Darunter sei die Abart des C_1-Gitters, nämlich die teilweise Besetzung anderer als tetraedrischer Lücken, mit eingeschlossen.

Tabelle 1. Auswertung der Pulverdiagramme von LiMgP und LiZnAs. Fe—K-Strahlung.

Index	LiMgP			LiZnAs		
	Intensität beob.	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta_{ber.}$	Intensität	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta_{ber.}$
β (111)	ss	63,1	—	ss	65,3	—
(111)	m	77,4	77,6	m	80,2	80,3
(200)	sss	103,3	103,5	—	—	—
β (220)	s	168,7	—	ms	175,3	—
(220)	st	206,8	207,0	sst	213,9	214,0
β (311)	—	—	—	sss	241,7	—
(311)	s	284,7	284,7	m	294,2	294,3
(222)	sss	310,3	310,6	—	—	—
β (331)	—	—	—	sss	420,1	—
(400)	s	414,9	414,1	s	427,9	428,0
(331)	s	491,3	491,7	s	508,7	508,3
β (422)	sss	510,5	—	ss	529,7	—
(420)	sss	517,4	517,6	—	—	—
(422)	st	621,8	621,1	st	642,0	642,0
β (440)	—	—	—	ss	705,0	—
(333) (511)	ms	698,6	698,7	ms	723,1	723,3
β (531)	sss	745,5	—	ss	769,4	—
(440)	ms	828,0	828,2	ms	856,0	856,0
β (620)	ss	853,6	—	sss	880,8	—
(531)	m	905,5	905,8	mst	937,3	936,3
(600) (442)	sss	932,1	931,7	—	—	—

Tabelle 2. Auswertung des Pulverdiagramms von LiZnP. Cu—K-Strahlung.

Index	Intensität$_{beob.}$	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta_{ber.}$
β (111)	schwach	43,6	—
(111)	stark	53,3	53,4
(200)	schwach	71,0	71,2
β (220)	schwach	114,7	—
(220)	sehr stark	142,2	142,4
β (311)	sehr schwach	160,3	—
(311)	mittel	195,6	195,8
(222)	s. s. schwach	213,9	213,6
(400)	schwach	284,7	284,8
(331)	schwach	338,1	338,2
(422)	mittelschwach	427,8	427,2
(333) (511)	schwach	480,8	480,6
(440)	sehr schwach	569,6	569,6
(531)	schwach	622,7	623,0
(620)	schwach	711,3	712,0
(533)	s. s. schwach	766,4	765,4
(444)	s. s. schwach	854,8	854,4
(551) (711)	sehr schwach	907,6	907,8

ist auch eine Vertauschung der Plätze, eine statistische Verteilung der beiden Metallionen(-atome) über die zuletzt genannten Punktlagen und schließlich eine zum C_1-Gitter nahe verwandte Struktur möglich, wie sie in α-Ag_2Te[10] oder CuZnAs vorkommt. Mit Phosphor in 000, Zink in 1/4 1/4 1/4 und Lithium in 3/4 3/4 3/4 (jeweils *fz.*) erhält man, wie Tabelle 3 beweist, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und gerechneten Intensitäten. Mit angegeben sind ferner die Intensitätswerte für den Fall einer statistischen Verteilung von Li und Zn über die F-Ionenplätze; man sieht sofort, daß damit die Interferenzen mit $h + k + l =$ ungerade merklich zu klein ausfallen würden. Zu unmöglichen Werten führen Besetzungen mit Lithium auf der Punktlage 000 und auch die Anordnung Zink in 000 kommt wegen zu geringer Intensität von (200) usw. weniger in Frage. Eine statistische Besetzung von P und Zn bzw. Li über die 8zählige Punktlage ist außerdem von vornherein unwahrscheinlich. Eine Aufteilung der Li-Ionen auf weitere Lückenplätze, oktaedrische usw., ähnlich α-Ag_2Te, ist ebenfalls möglich, wegen des geringen Streuvermögens des Lithiums gegenüber den beiden anderen Partnern vom geordneten Fall nicht unterscheidbar. Mit großer Wahrscheinlichkeit gilt der erste Strukturvorschlag, also dieselbe Anordnung wie im entsprechenden Nitrid.

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für LiZnP[11].

Index	$Intensität_{beob.}$	$Intensität_{ber.}$	
		geordnet	statistisch
(111)	stark	9,6	2,0
(200)	schwach	1,7	1,7
(220)	sehr stark	8,5	5,5
(311)	mittel	3,5	1,1
(222)	s. s. schwach	0,4	0,4
(400)	schwach	1,1	1,1
(331)	schwach	1,4	0,3
(420)	—	0,4	0,4
(422)	mittelschwach	2,2	2,2
(333) (511)	schwach	1,1	0,2
(440)	sehr schwach	0,8	0,8
(531)	schwach	1,3	0,3
(442) (600)	—	0,5	0,5
(620)	schwach	1,4	1,4
(533)	s. s. schwach	0,7	0,2
(622)	—	0,3	0,3
(444)	s. s. schwach	0,6	0,6
(551) (711)	sehr schwach	1,9	0,5
(640)	—	0,4	0,4

[10] *P. Rahlfs*, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 157 (1935).

[11] Die Intensitätsberechnungen sind ohne Berücksichtigung der Absorptionsfaktoren durchgeführt worden.

Die Struktur von LiZnAs folgt auf Grund der Intensitätsberechnung, die in Tabelle 4 wiedergegeben ist. Dabei nimmt As den Platz 000 ein. Eine einwandfreie Entscheidung, ob Lithium und Zink geordnet oder statistisch verteilt sind, ist nicht ohne weiteres zu treffen. Merkwürdigerweise verdient letztere einen gewissen Vorzug, was die Übereinstimmung in den Intensitäten betrifft. Die übrige Strukturdiskussion ist weitgehend jener von LiZnP analog.

Tabelle 4. Intensitätsberechnung für LiZnAs[11].

Index	$\text{Intensität}_{\text{beob.}}$	$\text{Intensität}_{\text{ber.}}$	
		geordnet	statistisch
(111)	mittel	11,4	6,8
(200)	—	0,0	0,0
(220)	stark	9,0	9,0
(311)	mittelschwach	4,5	2,7
(222)	—	0,0	0,0
(400)	schwach	1,4	1,4
(331)	schwach	2,0	1,2
(420)	—	0,0	0,0
(422)	mittelstark	4,0	4,0
(333) (511)	mittelschwach	2,8	1,5
(440)	mittelschwach	2,8	2,8
(531)	mittelstark	7,4	4,4
(442) (600)	—	0,0	0,0

Solange Einkristallaufnahmen bzw. gut photometrierbare Diagramme fehlen, nehmen wir an, daß LiZnAs ebenso wie das Phosphid aufgebaut ist.

Eine Schwierigkeit taucht jedoch bei der Unterbringung der Ionen im C_1-Typ für die Verbindung LiMgP auf. Da die Summe der Streuvermögen der beiden positiven Ionen[12] fast gleich dem des Phosphors ist, werden, wie Tabelle 5 zeigt, alle Reflexe mit $h + k + l = 4n + 2$ für Phosphor in 000 praktisch ausgelöscht. Nun sind diese Interferenzen zwar an der Grenze der Sichtbarkeit, aber doch als vorhanden anzusprechen. Aus Intensitätsgründen scheidet ein Aufbau mit Li in 000 wiederum vollkommen aus. Dagegen würde die Anordnung mit Zn in 000 bezüglich der Intensitäten befriedigen, wenn gegen eine solche Anordnung: Li^+—Mg^{++}—P^{3-} als nächste Nachbarn nicht gewichtige Einwände — starke Asymmetrie der Ladung — gemacht werden müßten.

Eine befriedigende Erklärung ergibt sich unter Heranziehung oktaedrischer Lücken für die Li-Ionen. Mit einer derartigen Anordnung

[12] Bezüglich der (200)-Interferenz spielen geringe Ungenauigkeiten im Atomformfaktor der Atome bzw. Ionen eine erhebliche Rolle. Es fällt hier bereits ins Gewicht, ob Ionen oder Atome zugrunde gelegt werden. Bei den höheren Reflexen ist dies nicht von Belang.

fallen bereits die Intensitäten im gewünschten Sinne aus. Noch wahrscheinlicher dürfte eine Verteilung der Li-Ionen über tetraedrische, oktaedrische und Lücken entsprechend xxx, $\bar{x}\bar{x}x$, $x\bar{x}\bar{x}$, $\bar{x}x\bar{x}$ mit den Parametern 1/3 und 2/3 sein. Eine nähere Bestimmung der mengenmäßigen Verteilung kann aber wegen des zu kleinen Atomformfaktors von Li nicht durchgeführt werden.

Tabelle 5. Intensitätsberechnung für LiMgP.

Index	$Intensität_{beob.}$	$Intensität_{ber.}$			
		geordnet	statistisch	Li^+ in Lücken[13]	
(111)	mittel	10,3	7,3	9,8	9,8
(200)	s. s. schwach	0,0	0,0	0,5	0,1
(220)	stark	9,6	9,6	9,6	9,6
(311)	mittelschwach	4,1	2,7	4,0	4,0
(222)	s. s. schwach	0,0	0,0	0,1	0,0
(400)	schwach	1,6	1,6	1,6	1,6
(331)	schwach	1,8	1,3	1,6	1,6
(420)	—	0,0	0,0	0,1	0,0
(422)	mittelstark	4,2	4,2	4,2	4,2
(333) (511)	mittelschwach	2,0	1,5	1,9	1,9
(440)	mittelschwach	2,6	2,6	2,6	2,6
(531)	mittelstark	5,0	3,8	4,7	4,8
(442) (600)	s. s. schwach	0,0	0,0	0,1	0,1

Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, daß jedenfalls nur ein kleiner Teil der Li-Ionen die Ideallagen (tetraedrische Lücken) einnehmen.

Tabelle 6. Abstände Me—X in Å.

(Li, Mg)—N 2,15	Li, Mg—P[14] ... 2,60	Li, Mg—As 2,69
Li, Zn—N 2,11	Li, Zn—P 2,50	Li, Zn—As 2,56

Die Abstandsverhältnisse für die Verbindungen LiMg(Zn)N(P, As) sind aus Tabelle 6 ersichtlich. Man stellt daran fest, daß dem Zinkradius oder besser gesagt der Zn—X-Bindung ein kleinerer Wert zukommt als dem Magnesiumradius bzw. der Mg—X-Distanz. Diese Tatsache, auf welche bereits bei den Nitriden aufmerksam gemacht wurde[5], ist ein unmittelbarer Ausdruck für das Bestehen einer Mischbindung. In

[13] Die dritte Spalte berechneter Intensitäten gilt für oktaedrische Lücken allein, bedeutet also die unsymmetrische Ladungsverteilung mit Zn in der Mitte; die vierte Spalte entspricht einer Mischung von tetraedrischen und oktaedrischen Lücken.

[14] Unter der Voraussetzung, daß die Li-Ionen nur 4er und 8er Lücken besetzen.

dem Maße, als sich eine metallische Bindung überlagert, wird der Atomradius bzw. ein gegenüber dem Ion größerer Radius heranzuziehen sein, so daß sich dann das Verhältnis umkehrt. In der Reihe Nitrid, Phosphid und Arsenid prägt sich der Unterschied zwischen den Mg—X-Abständen einerseits und den Zn—X-Entfernungen immer deutlicher aus, wodurch sich in obigem Sinne nur die stärkere Zunahme an metallischer Bindung zu erkennen gibt.

Interessant sind ferner noch die Vergleiche von LiMgAs mit dem fast genau so großen AgMgAs sowie von LiZnAs mit CuZnAs, die ebenfalls fast gleiche Gitterkonstanten besitzen. Nimmt man an, daß der Ladungszustand für Mg und As in LiMgAs und AgMgAs derselbe ist, was in Anbetracht der gleichen Gitterkonstanten berechtigt erscheint, so muß auch jener von Li und Ag weitgehend derselbe sein. Wir sind aber dann in der Lage, die Aufteilung in heteropolare und salzartige Kräfte in diesem besonderen Beispiel näher angeben zu können, indem wir die Radien von Li zu Li^+ und ebenso von Ag zu Ag^+ interpolieren. Trägt man graphisch über zwei Endpunkten: ionogen — metallisch auf einer Achse die Ionenradien (Li^+, Ag^+), auf der anderen die Atomradien (Li, Ag), alle bezogen auf gleiche K. Z., ein und verbindet die Werte Li^+ — Li sowie Ag^+ — Ag, dann erhalten wir zwei sich schneidende Geraden. Der Schnittpunkt liefert auf diese Weise das Verhältnis; für Li(Ag)MgAs ergibt sich 3/4 metallischer, in Li(Cu)ZnAs 1/2 metallischer Anteil an der Bindung. Wenn man auch eine solche quantitative Aussage nicht überschätzen darf, so ergibt sich damit doch erstmals eine experimentelle Bestätigung einer oft ausgesprochenen, aber nie bewiesenen Vermutung. Daß die Zinkverbindungen mehr heteropolarer Natur sind, bedeutet vielleicht eine gewisse Überraschung, zumal z. B. das Nitrid schwarz, also dunkler als das entsprechende LiMgN ist; andererseits fanden wir bei den Phosphiden eher das Umgekehrte; das LiZnP ist heller braun als LiMgP. Selbst unter Außerachtlassung dieser geringfügigen Unterschiede, die schon wegen der einfachen linearen Interpolation der Radien nicht sehr sicher sind, liefert uns die in diesem speziellen Fall anwendbare Methode einen Hinweis für die richtige Formulierung solcher Verbindungen. Mit der naheliegenden Annahme, daß das zweite Metallatom(-ion) eine ähnliche Größe besitzt, kann man eine Ladungsverteilung folgern: $Li^{1/4+}Mg^{3/4+}As^{1-}$, das heißt ungefähr 1wertig negative Arsenionen. Ganz ähnlich dürfte es auch bei Li(Cu)ZnAs sein. Für die Nitride findet man eine befriedigende Deutung der Abstände auf Grund der normalen Ionenradien[5]; demnach werden in den Phosphiden bereits keine P^{3-}-Ionen mehr vorliegen, während für die Antimonide und Wismutide kaum mehr eine negative Ladung von Sb bzw. Bi auftreten sollte, eine Tatsache, die bereits wegen der verschiedenen Verteilung der Flußspatplätze gefolgert wurde[3].

Zusammenfassung.

Es wurden die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs hergestellt. Die beiden ersteren haben rotbraune Farbe, das Arsenid ist metallisch.

Diese Verbindungen kristallisieren im C_1-Typ mit den Gitterkonstanten: $a_w = 6{,}01_1$ (LiMgP), $a_w = 5{,}76_8$ (LiZnP), $a_w = 5{,}91_2$ $k\,X\,.\,E$ (LiZnAs). Die Verteilung über die Flußspatplätze wird bestimmt.

Durch Vergleich analog gebauter Phasen mit gleicher Gitterkonstanten gelingt die ungefähre Festlegung des Ionisierungszustandes in derartigen Verbindungen. Damit kann über die Bindung eine halbquantitative Aussage gemacht werden.

Über das Dreistoffsystem $Na_2S - Sb_2S_3 - H_2O$. I.

Arbeitsmethodik; Reindarstellung der Ausgangssubstanzen; Analysenverfahren.

Von

N. Konopik und R. Fiala[1].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Über Thioantimonite liegen nur wenige, größtenteils veraltete Untersuchungen vor. Ferner ist speziell das Löslichkeitsverhalten von Antimonsulfid in Na_2S-Lösung für die Aufarbeitung von sulfidischen Sb-Erzen von erheblichem technischen Interesse. Wir haben daher das System Na_2S—Sb_2S_3—H_2O genauer untersucht. Diese Aufgabe war dadurch erschwert, daß Na_2S- und Thioantimonitlösungen gegen O_2 und CO_2 sehr empfindlich sind. Bei 20° C wurde das gesamte Zustandsdiagramm aufgenommen, bei 40° nur ein Teil davon. Als Bodenkörper fanden wir bei 20°: $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ (A), $Na_3SbS_3 \cdot 8\,H_2O$ (B), $NaSbS_2$ (C), $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ (D) und Sb_2S_3 (E).

1. Arbeitsvorgang.

Zur Aufnahme der Mischungen („Komplexe") dienten 12 bis 14 mm weite, zirka 10 cm lange Eprouvetten, die anfangs zugeschmolzen wurden. Da es sich später als unbedingt notwendig erwies, sie wiederholt öffnen und schließen zu können, wurden Schliffeprouvetten gleicher Größe verwendet und die Stopfen mit Hartparaffin eingekittet.

Der Angriff alkalischer Lösungen, wie sie hier vorliegen, auf Glas ist bekanntlich sehr stark, so daß eventuell Störungen zu erwarten waren. Es wurden daher einige Versuche über die Beständigkeit verschiedener Gläser gegenüber Na_2S-Lösung angestellt, da die Literaturangaben für die in Frage kommenden Bedingungen nicht ausreichten. Unsere wichtigsten Ergebnisse sind:

[1] Auszug aus der Dissertation *R. Fiala*, Universität Wien, 1949.

Die Alkalibeständigkeit der untersuchten Gläser ist nicht sehr verschieden, immerhin wird Jenaer Geräteglas 20 eindeutig stärker angegriffen als gewöhnliche Glassorten.

Der Angriff durch Na_2S-Lösung bei 20° ist unbedeutend; eine Gewichtsabnahme von 1 mg erfolgt bei den verwendeten Eprouvetten erst in 15 bis 20 Tagen. Bei 40° geht die Auflösung allerdings zirka zehnmal rascher vor sich.

Wir haben daher Eprouvetten aus gewöhnlichem Glas benützt. Bei 40° mußte man nur allzulange Einwirkungsdauer vermeiden.

Alle Operationen zur *Beschickung der Eprouvetten* wurden möglichst unter N_2 ausgeführt, der durch Überleiten über aktives Cu von O_2 befreit worden war[2].

$Na_2S \cdot 9\,H_2O$ (A) wurde direkt in den Eprouvetten umkristallisiert (siehe unten). Dann erfolgte Zusatz der entsprechenden Menge Sb_2S_3 (E) und H_2O (W.). Für das ganz verdünnte Gebiet wurde statt festem A eine Na_2S-Lösung verwendet.

Die Eprouvetten waren zum Abschmelzen bereits vorher an der gewünschten Stelle verjüngt worden. Nach mehrmaligem Evakuieren und zwischendurch Einlassen von N_2 wurde zugeschmolzen. Zum Verschließen der Schliffeprouvetten wurde durch eine dünne Kapillare N_2 eingeblasen und dann — gleichzeitig mit dem Herausziehen der Kapillare — der bereits mit Paraffin überzogene Stopfen hineingedrückt. Zum völligen Verschmelzen wurde erwärmt, bis der Schliff klar war.

Die Eprouvetten wurden in einem Wasserthermostaten von 20 $\pm$ 0,1° geschüttelt. Die Schütteleinrichtung bestand aus einer mit einem Exzenter hin und her gekippten Schiene, auf der die Eprouvetten durch Gummiringe befestigt wurden.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde in den meisten Fällen zentrifugiert. Um nicht nachträgliche Änderungen hervorzurufen, mußte auch beim Zentrifugieren die Temperatur auf 20° konstant gehalten werden.

Zur Verfügung stand eine Zentrifuge von *Wagner* und *Munz*, Type Rotofix 2400. Wegen der vom Motor abgegebenen Wärme wurde der Deckel entfernt und dafür die Seitenwand durch einen 7 cm breiten Blechschutzring erhöht. Zur Konstanthaltung der Temperatur diente folgende einfache Anordnung: Kontakt- und Kontrollthermometer sind innerhalb des Schutzbleches angebracht. Von einem durch das Kontaktthermometer geschalteten elektrischen Ofen geringer Wärmekapazität wird Luft mittels Ventilators gegen die Zentrifuge geblasen. Damit einwandfreie Temperaturregelung erfolgt, muß die Raumtemperatur 13 bis 18° betragen. Wie Versuche zeigten, muß ferner das Kontrollthermometer im Mittel 19,7° zeigen, wenn in den Eprouvetten eine Temperatur von 20,0° herrschen soll.

---

[2] *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

Das Öffnen der Eprouvetten erfolgte rasch und mit Vorsicht, um keine merkliche Temperaturänderung dabei hervorzurufen.

Die *Entnahme der Lösung zur Analyse* geschah mittels eines Absaugtopfes. Durch einen Heber wurde die Lösung in ein 20-ml-Meßkölbchen gesaugt und gewogen. Nach dem Auffüllen wurden Teile zur Analyse herauspipettiert.

Um die *Zusammensetzung des* mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen *Bodenkörpers* zu bestimmen, versuchten wir in manchen Fällen, diesen rein zu isolieren. In anderen Fällen wurde die Restmethode angewendet[3].

Die Eprouvette mit dem Rest wurde sofort nach dem Abhebern der Lösung mit einem Gummistopfen verschlossen und gewogen. Dann wurde der Bodenkörper mit W. gut aufgeschlämmt und diese Aufschlämmung mittels Absaugtopfes in ein 50-ml-*Erlenmeyer*-Quarzkölbchen gesaugt. Mit W. wurde möglichst aller Bodenkörper nachgespült und anschließend mit der gleichen Menge konz. HCl, so daß im Quarzkölbchen auf einen Teil W. ein Teil HCl kam.

Die Eprouvette wurde nach Waschen und Trocknen zurückgewogen.

Nun wurde der Inhalt des Kölbchens — unter Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen, um Verluste zu vermeiden — bis zur völligen Auflösung gekocht. Nachher wurde in einen Meßkolben übergehebert, aufgefüllt und Teile zur Analyse entnommen. —

Für das *Arbeiten bei 40°* waren wegen des beträchtlichen Unterschiedes gegenüber Zimmertemperatur einige Änderungen der Arbeitsmethodik nötig:

Zum Verschließen der Schliffeprouvetten mußte Paraffin verwendet werden, das bei 40° noch einigermaßen fest ist. Am besten eignete sich das Paraffin, mit dem die Perhydrolflaschen von Merck ausgegossen sind. Der bei 40° natürlich entstehende Überdruck konnte folgendermaßen beseitigt werden: Man taucht die wie üblich verschlossenen Eprouvetten in ein 70° warmes Paraffinbad und läßt den unter Überdruck stehenden Stickstoff vorsichtig austreten. Bei 40° herrschte nun sogar Unterdruck, der die Stopfen festhielt.

Ein Zentrifugieren bei 40° war mit den verfügbaren Mitteln unmöglich, weshalb auch nur ein kleiner Teil des Diagramms bei dieser Temperatur aufgenommen wurde. Durch Absitzenlassen im Thermostaten wurden Lösung und Bodenkörper getrennt.

Die Entnahme der Lösung zur Analyse erfolgte mit einer auf 40° vorgewärmten Wägepipette.

2. Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen.

Das zur Beschickung der Eprouvetten und zum Umkristallisieren verwendete *Wasser* wurde im Vakuum ausgekocht und unter H_2 aufbewahrt.

---

[3] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **11**, 81 (1893); **55**, 73 (1906).

$Na_2S \cdot 9\,H_2O$ stand anfänglich nur in ziemlich unreiner Form (Gehalt an Polysulfid, Thiosulfat und Karbonat) zur Verfügung, später war ein reines Präparat[4] vorhanden. Durch Umkristallisieren wurde weiter gereinigt. Die übliche Methode, die ausgefallenen Kristalle abzusaugen und zu waschen, war erfolglos, da diese Operationen sowie das nachfolgende Einwiegen in die Röhren mit unseren Mitteln nicht unter genügendem O_2-Ausschluß durchführbar waren. Es wurde daher in den Schliffeprouvetten umkristallisiert. Durch Impfen der warm gesättigten Lösung und sehr langsames Erkaltenlassen (Dewar-Gefäß) konnte erreicht werden, daß A in kompakter, die Eprouvetten bis zu einer bestimmten Höhe völlig ausfüllender Form auskristallisierte. Dadurch war die Mutterlauge leicht abzutrennen. Alle Operationen wurden wieder möglichst unter N_2 ausgeführt. Zum Schluß wurde gewogen, dann E bzw. W. je nach der gewünschten Zusammensetzung zugefügt und, wie bereits beschrieben, verschlossen.

Die in manchen Fällen verwendete Na_2S-Lösung wurde analog bereitet. A wurde direkt in einer Bürettenstandflasche umkristallisiert. Diese war so gebaut, daß die Entnahme unter H_2 geschehen konnte[5]. Sowohl Kristalle als Lösung von umkristallisiertem A waren fast völlig rein, beim Ansäuern mit luftfreier H_2SO_4 entstand nur eine minimale Opaleszenz, Karbonat war kaum und Sulfat nicht nachweisbar.

Sb_2S_3 wurde aus $SbCl_3$ durch Einleiten von H_2S in der Hitze in der schwarzen Modifikation dargestellt und durch Extraktion mit CS_2 gereinigt[6]. Das erhaltene Präparat enthielt 71,43% Sb statt theoretisch 71,69% und 28,22% S statt 28,31%.

3. Analysenverfahren.

Da es sich um die Aufnahme eines Dreistoffsystems handelte, waren zwei Bestandteile zu bestimmen. Aus praktischen Gründen kamen dafür nur Na_2S (das heißt Na) und Sb_2S_3 (das heißt Sb) in Frage. Zur Identifizierung der Bodenkörper war außer der Na- und Sb-Bestimmung noch die Bestimmung des Schwefelgehaltes notwendig. Denn außer den im Dreistoffsystem vorkommenden Thioantimoniten konnten sich durch Oxydation oder Hydrolyse auch noch Thioantimonate, Antimonate, eventuell Antimonite und gemischte Thiooxysalze bilden.

a) *Natriumbestimmung.* Im vorliegenden Falle war Natrium neben Antimon zu bestimmen, bzw. Sb zuerst abzutrennen. Wegen der großen Zahl der notwendigen Analysen wurde nicht das übliche Verfahren — Abtrennung von Sb mit H_2S und gravimetrische Bestimmung von Na — verwendet, sondern eine eigene Methode ausgearbeitet:

Man dampft die salzsaure Lösung in einem Quarzbecher ein und raucht dann noch zweimal mit starker HCl bei genau definierter Temperatur ab. Dabei verflüchtigt sich $SbCl_3$. Das zurückbleibende NaCl wird mit $AgNO_3$ nach *Fajans* titriert. Die Genauigkeit beträgt bei einem

---

[4] Recryst. white, von *Hopkin & Williams* Ltd., London.

[5] *E. Zintl* und *G. Rienäcker*, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 84 (1926).

[6] *R. Fricke* und *E. Dönges*, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 202 (1942).

Na-Gehalt der Probe von 10 bis 20 mg $\pm$ 0,2% relativ. Eine genauere Beschreibung ist publiziert[7].

b) *Antimonbestimmung.* Es wurde die Titration mit $KMnO_4$ angewendet, die sich als vorteilhafter und genauer erwies als die bekanntere Bromatmethode. Dazu löst man in Schwefel- oder Salzsäure und titriert in verdünnt salzsaurer (eventuell noch H_2SO_4 enthaltender) Lösung in der Kälte. Die Titerstellung erfolgte ebenfalls mit Antimon[8]. Verwendet man eine 10-ml-Bürette, so beträgt der mittlere Fehler der Methode bei einem Sb-Gehalt von 30 bis 50 mg $\pm$ 0,1% relativ.

c) *Bestimmung des Gesamtschwefels.* In der Literatur wird die übliche Methode — Oxydation zu Sulfat und gravimetrische Bestimmung als $BaSO_4$ — bei Gegenwart von Sb als nicht sehr genau beschrieben[9]. Außerdem war eine Titration der Einfachheit wegen vorzuziehen.

Das Prinzip des angewendeten Verfahrens beruht darauf, daß Sulfid- und Polysulfidschwefel durch Hypobromit quantitativ zu Sulfat oxydiert werden[10]. Im alkalischen Medium geht die Reaktion auch in Gegenwart von Sb in homogener Phase vor sich, wenn die Probe in Lösung vorliegt. Sb^{III} wird zuerst zu Sb^{V} oxydiert; beim Ansäuern und Zufügen von KJ geht es wieder in die 3wertige Form über, hat also auf die S-Bestimmung keinen Einfluß.

Um einerseits ein Verdampfen von Br_2 oder J_2, anderseits die Einwirkung von O_2 zu verhindern, arbeitet man unter Luftabschluß. Dazu dient ein 200-ml-Eikolben und ein mit Schliff aufgesetzter Tropftrichter. 20 ml 0,1 n $KBrO_3$ und 0,5 g KBr werden in den Kolben gebracht und der Tropftrichter aufgesetzt; den Schliff dichtet man mit wenig Glycerin-Dextrin-Gemisch. Nun wird durch den Tropftrichter hindurch evakuiert, dann dessen Hahn geschlossen und oben geöffnet. Man läßt nun 1 ml konz. HCl durch den Trichter langsam ein. Hierdurch wird Br_2 in Freiheit gesetzt. Nach 3 Min. werden ebenso 4 ml 10 n NaOH zugefügt, wobei sich Hypobromit bildet. Nun setzt man die in W. oder NaOH gelöste Substanz — 5 bis 6 mg S enthaltend — zu und wäscht mit wenig Wasser nach. Nach 5 Min. fügt man 15 ml konz. Salzsäure, die mit einer Spatelspitze $NaHCO_3$ möglichst luftfrei gemacht ist, und damit gemischt 10 ml 10%ige KJ-Lösung zu. Wegen der Wärmeentwicklung läßt man die Säure nur tropfenweise zufließen und kühlt durch dauerndes Schütteln unter der Wasserleitung. Nach 5 Min. wird Luft eingelassen, Kolbenhals und Trichter wenig abgespült und unter Umschütteln langsam mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

Bei der Berechnung ist zu beachten, daß ein Atom Sulfid-S 8 Äquivalente, ein Atom freier (Polysulfid-) Schwefel jedoch nur 6 Äquivalente Maßlösung verbrauchen.

---

[7] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 10 (1949).

[8] *J. Knop*, Z. analyt. Chem. **63**, 81 (1923). — *O. Collenberg* und *G. Bakke*, ibid. **63**, 229 (1923). — *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 242 (1949).

[9] *A. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 408 (1904).

[10] *H. H. Willard* und *W. E. Cake*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1610 (1921).

Die Methode dürfte bei einem S-Gehalt eines Salzes von rund 20% einen absoluten Fehler von zirka + 0,2 bis — 0,1% ergeben. Als Beispiele seien angeführt:

$Na_3SbS_3 \cdot 8\,H_2O$ gef.	22,07
	22,20
ber.	22,32
auf den Na- und Sb-Gehalt ber.	22,03
$NaSbS_2$ braun gef.	30,37
ber.	30,70
auf den Sb-Gehalt ber.	30,28

Vorteilhaft bei dieser Methode ist die Einfachheit bei ausreichender Genauigkeit und ferner, daß nur sehr wenig Substanz verbraucht wird; bei Verwendung von nur 10 ml Bromatlösung genügen 2 bis 3 mg S. Sie ist anwendbar für alle in W. oder NaOH löslichen Sulfide und Thiosalze.

d) *Bestimmung des Sulfidschwefels.* Da die Möglichkeit bestand, daß sich gemischte Thiooxyantimonate (z. B. nach der schematischen Formel Na_3SbS_3O) bilden könnten, wäre außer der Gesamtschwefel- noch eine Sauerstoffbestimmung nötig gewesen. Wegen deren Undurchführbarkeit wurde als Ersatz außerdem der Sulfidschwefel bestimmt. Dafür in Frage kommende Methoden sind bereits eingehend beschrieben worden[11]. Mit HCl wird H_2S ausgetrieben, das dann auf verschiedene Weise bestimmt werden kann. Einige Versuche mit einer vergrößerten Apparatur nach *Zimmermann*[12] brachten keine zufriedenstellenden Resultate, wobei die Methode im Halbmikromaßstab auch ziemlich langwierig ist.

Wir haben daher ein anderes Verfahren, nämlich die direkte allgemein übliche Sulfidbestimmung mit J_2 in saurer Lösung, herangezogen: In Gegenwart von Sb verläuft die Reaktion naturgemäß nicht glatt, da das primär ausgeschiedene Sb_2S_3 teilweise von Schwefel umhüllt wird und so der Reaktion entgeht. Den Schwefel mit einem Lösungsmittel zu entfernen, gelang nicht, da er zum Teil in der unlöslichen μ-Modifikation ausfällt. Daher wurde in verdünnter Lösung gearbeitet, um die Umhüllungserscheinungen und den damit verbundenen Minusfehler möglichst zu verringern.

Der Einfachheit halber haben wir ebenfalls mit der unter c beschriebenen Apparatur gearbeitet. 10 ml 0,1 n KJO_3 und 10 ml 10%ige KJ-Lösung werden in den Kolben gebracht und dann evakuiert. Nun fügt man 15 ml konz. HCl zu. Dann läßt man die auf 20 ml verdünnte Lösung der Probe (zirka 12 mg S enthaltend) langsam unter starkem Schütteln zutropfen und

---

[11] *A. Classen* und *O. Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1061 (1883). — *S. Eliasberg*, ibid. **19**, 320 (1886).

[12] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1944).

wäscht nach. Nach Einlassen von Luft und Abspülen wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

Die Genauigkeit der Methode ist nicht sehr groß; sie beträgt bei einem Gehalt von 20% S zirka + 0 bis — 0,5% absolut und ist vom Sb- und Polysulfidgehalt abhängig. Da es sich, wie oben bereits angedeutet, nur um eine Kontrolle handelte, genügte sie jedenfalls. Als Beispiel sei angeführt:

$Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$	gef.	19,69
		19,56
	ber.	20,00

Bei den meisten Analysen wurde mit kleinen Volumina gearbeitet, daher mußten genaue Maßgefäße (Auswaschpipetten für 0,5 und 1 ml und Ausblasepipetten für 2 ml) verwendet werden. Dadurch konnte bei der Na- und Sb-Bestimmung, die für die Löslichkeitsisothermen maßgebend waren, der maximale Gesamtfehler im allgemeinen auf zirka 0,5 Relativprozent beschränkt werden.

Über das Dreistoffsystem $Na_2S - Sb_2S_3 - H_2O$. II.[1]

Die auftretenden Bodenkörper und ihre Löslichkeit.

Von

R. Fiala[2] und N. Konopik.

Mit 8 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Die Löslichkeitsisothermen der im folgenden beschriebenen Bodenkörper wurden bei 20° aufgenommen, von $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ teilweise auch bei 40°.

1. $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ (A).

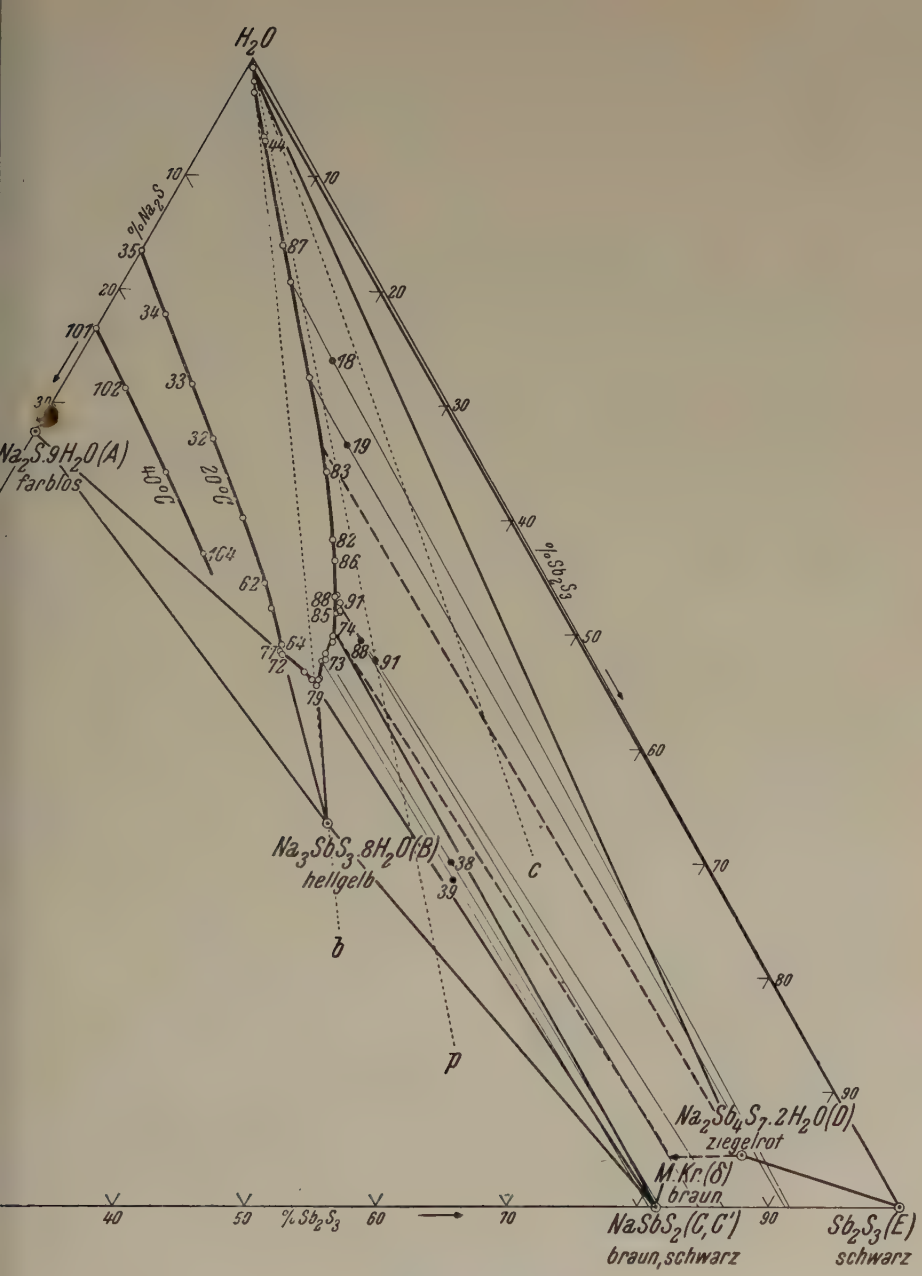
A hat ein ziemlich großes Zustandsgebiet (vgl. Diagramm 1). In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte für die Löslichkeitsisotherme von A angegeben (Nr. 72 ist der Tripelpunkt mit $Na_3SbS_3 \cdot 8\,H_2O$).

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
35	16,48	—	83,52
34	17,52	4,65	77,83
33	18,46	9,68	71,86
32	19,27	13,83	66,90
31	20,47	19,52	60,01
62	21,63	24,00	54,37
63	22,15	25,60	52,25
64	22,98	28,00	49,02
72	23,42	28,52	48,06

In allen Fällen blieb von dem ursprünglich vorhandenen A ein Teil in kompakter Form zurück. Es war daher nicht nötig, die Zusammensetzung des Bodenkörpers mehrmals zu bestimmen. Nur einmal wurde zur Kontrolle der Kristallwassergehalt ermittelt. Dazu wurden einige

[1] I. Mittlg. siehe vorangehende Arbeit.

[2] Auszug aus der Dissertation von *R. Fiala*, Universität Wien (1949).



Diagr. 1. Das System Na_2S—Sb_2S_3—H_2O.
Darstellung in Gewichtsprozenten.

o gesättigte Lösung (Der Übersichtlichkeit halber wurden die Versuchsnummern bei manchen Punkten weggelassen)

● Rest ⊙ Bodenkörper M. Kr. Mischkristall

——→ wahrscheinlicher Bereich der Mischkristallbildung

.....b Äquivalentverhältnis Na_2S: $Sb_{2/3}S$ 1:1; SbS_3^{3-} „ortho"

.....p Äquivalentverhältnis 2:3; $Sb_2S_5^{4-}$ „pyro"

.....c Äquivalentverhältnis 1:3; $(SbS_2^-)_n$ „meta"

größere der wasserhellen farblosen Kristalle mit Wasser abgespült, mit Filterpapier getrocknet und eingewogen. Aus der Na-Bestimmung ergab sich:

	$\%Na_2S$
gef.	32,38
	32,44
für $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ ber.	32,49

Daraus berechnete Formel: $Na_2S \cdot 9{,}03\,H_2O$.

Da immerhin die Möglichkeit bestand, daß A im konzentrierten Gebiet nur als instabiler Bodenkörper vorliege, wurde Nr. 64 erwärmt, bis A völlig gelöst war; nach dem Abkühlen schied sich nach längerdauernder Übersättigung wieder A aus, wie das Aussehen des Bodenkörpers und die Analyse der Lösung zeigten. Hierdurch ist zumindest wahrscheinlich gemacht, daß bei 20° in diesem System nur $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ und kein niedrigeres Hydrat auftritt. —

Bei 40° wurde nur ein Teil der Löslichkeitskurve von A bestimmt. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle und Diagramm 1 ersichtlich.

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
101 ...	23,47	—	76,53
102 ...	23,88	4,76	71,36
103 ...	24,40	11,46	64,14
104 ...	25,06	18,01	56,93

2. $Na_3SbS_3 \cdot 8\,H_2O$ (B).

Trinatriummonothioantimonit[3], Trinatriumorthothioantimonit.

Wurden A und Sb_2S_3 (E) ohne Wasser (W.) in einem solchen Verhältnis gemischt, daß die Mischung relativ etwas mehr E enthielt als Punkt 64, so resultierte eine klare gelbe Lösung. Dies zeigte, daß A zuviel W. enthält, so daß sich der entsprechende Bodenkörper nicht bilden konnte. Anfangs sollte ein niedrigeres Hydrat von Na_2S verwendet werden. Das Trocknen und vor allem das Beschicken ohne Einwirkung von Luft erwies sich jedoch als sehr schwierig, da sowohl Wassergehalt als Menge von $Na_2S \cdot aq$ bekannt sein mußten. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen: Die in Frage kommenden Lösungen wurden in den Eprouvetten bei zirka 40° im Vakuum eingeengt, wobei durch eine Kapillare gereinigter und getrockneter Stickstoff eingesaugt wurde. Das Einengen wurde beendet, wenn sich Kristalle abzuscheiden begannen. Nachher wurde im Thermostaten weiter geschüttelt. Die durchsichtig hellgelben, teilweise ziemlich großen Kristalle setzten sich zu Boden, woraus schon zu ersehen war, daß es sich nicht um A handeln

[3] Systematische Nomenklatur nach einem Vorschlag von *L. Ebert*, Mh. Chem. **81**, 61 (1950).

konnte, das infolge seiner geringeren Dichte auf Sb-reichen Lösungen schwimmt.

Bei den Versuchen Nr. 77, 78 und 66 trat nur dieser Bodenkörper auf. Bei Nr. 72 war deutlich zu erkennen, daß es sich um den Tripelpunkt zwischen A und B handelte. Nach dem Umschütteln sah man einen Teil der Kristalle (B) zu Boden sinken, einen anderen Teil (A) zur Oberfläche steigen. In der folgenden Tabelle sind die Analysenergebnisse zusammengestellt (Nr. 79 ist der Tripelpunkt zwischen B und $NaSbS_2$):

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
77	23,40	28,22	48,38
72	23,42	28,52	48,06
78	22,43	30,92	46,65
66	22,17	31,85	45,98
79	22,15	32,45	45,40

Wie aus der Tabelle und Diagramm 1 zu ersehen ist, war Nr. 77 an A übersättigt und stellt daher eine Fortsetzung der Löslichkeitsisotherme von B über den Tripelpunkt hinaus dar.

Nach den Angaben von *Pouget*[4] war zu vermuten, daß es sich bei B um $Na_3SbS_3 \cdot 9\,H_2O$ handle.

Es wurde versucht, den Bodenkörper rein und ohne Mutterlauge zu präparieren. Dazu wurde er abgesaugt, mit wenig W. gewaschen (alles unter N_2) und im Vakuum getrocknet. Das Trocknen stieß anfangs auf Schwierigkeiten, da B anscheinend nur innerhalb eines kleinen Dampfdruckbereiches beständig ist. Als halbwegs geeignetes Trocknungsmittel erwies sich $CH_3COOK \cdot 1{,}5\,H_2O$ + Lösung (3,5 Torr bei 20°). Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	gef.	berech. f. $9\,H_2O$	f. $8\,H_2O$
% Na	15,86	15,34	16,01
% Sb	27,80	27,12	28,21
% Gesamt-S ...	22,20	21,43	22,32
% Sulfid-S.....	21,52		

Schon daraus ist zu ersehen, daß die Ergebnisse besser mit 8 als mit $9\,H_2O$ stimmen (der niedrigere Sulfid-S-Wert ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß bei der Präparation bereits eine oberflächliche Oxydation eintrat). Es berechnet sich daraus die Formel: $Na_{3.02}Sb_1S_{3.03} \cdot 8{,}29\,H_2O$.

Um größere Gewißheit über den Kristallwassergehalt zu erlangen, wurde noch eine andere Methode versucht:

Durch Erwärmen einer Eprouvette (Nr. 78), bis nur mehr wenig Bodenkörper vorhanden war, und langsames Abkühlen konnten ziemlich große Kristalle erhalten werden. Einige davon wurden abgesaugt, mit wenig W. gewaschen und dann mit Watte möglichst getrocknet. Dies gelang nicht

[4] *I. Pouget*, Ann. Chim. Phys. (7) **18**, 524 (1899); C. R. Acad. Sci. Paris, **126**, 1144 (1898); siehe auch Chem. Zbl. **1898 I**, 1094.

völlig, es war also von vornherein ein geringer Mehrgehalt an W. zu erwarten. Die Analyse ergab folgendes:

%Na	%Sb	%Gesamt-S
15,76	27,98	22,07

Daraus berechnet sich die Formel: $Na_{2,98}Sb_1S_{2,99} \cdot 8{,}25\ H_2O$. Hierdurch dürfte erwiesen sein, daß B nicht mit $9\ H_2O$ zu formulieren ist, wie es von *Pouget* angegeben wurde, sondern daß ihm die Formel $Na_3SbS_3 \cdot 8\ H_2O$ zukommt.

B bildet hellgelbe, sehr leicht spaltbare Kristalle. In Abb. 1 sind durch rasche Abkühlung auf dem Objektträger gebildete Kriställchen zu sehen. B ist gegen Luft außerordentlich empfindlich; in wenigen Stunden entsteht eine trockene schwärzliche Masse, die außer wasserunlöslichen schwarzen und braunen Zersetzungsprodukten noch $Na_3SbS_4 \cdot 9\ H_2O$ enthält. Die beste Aufbewahrung ist, es im Vakuum einzuschmelzen.

Aus Diagramm 1 ersieht man, daß B in W. kongruent löslich ist. Die Löslichkeit bei 20° läßt sich ebenfalls daraus ermitteln; sie beträgt 118 g Na_3SbS_3 (wasserfrei) je 100 g W.; sie nimmt mit der Temperatur stark zu.

3. $NaSbS_2$ (C).

Mononatriummonothioantimonit[3]; Natriummetathioantimonit.

Anschließend an B bildet sich im allgemeinen ein schokoladebrauner, ziemlich feinkörniger Bodenkörper. In einem einzigen Falle, nämlich bei Nr. 73, trat ein schwarzer Bodenkörper auf, der mit C′ bezeichnet sei. Die Löslichkeiten sind der folgenden Tabelle und Diagramm 1 zu entnehmen:

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
79	22,15	32,45	45,40
67	21,75	32,28	45,97
71	21,54	32,43	46,03
39	20,58	31,72	47,70
73 (C′)	20,32	32,00	47,68
38	19,98	31,75	48,27
90	19,00	31,70	49,30
74	18,66	31,59	49,75

Wie man sieht, unterscheidet sich die Löslichkeit von C und C′ kaum merklich, der Unterschied liegt am Rande der Fehlergrenze. Es läßt sich also hieraus über die Stabilität nichts aussagen. Daher wurde sowohl C mit C′ als auch C′ mit C geimpft; es erfolgte jedoch keine Umsetzung.

Was die analytische Zusammensetzung von C betrifft, so wurde zuerst bei Nr. 38 und 39 die Restmethode angewendet. Sie gelang ohne Schwierigkeiten, die Reste hatten folgende Zusammensetzung:

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
39	19,93	51,45	28,62
38	19,36	50,46	30,18

Aus Diagramm 1 erkennt man, daß damit für C die Zusammensetzung $NaSbS_2$ bewiesen ist; über einen eventuellen Kristallwassergehalt kann man allerdings nichts aussagen. Es sollten daher die Bodenkörper rein präpariert und direkt analysiert werden.

Sowohl C als C′ wurde nach dem Zentrifugieren mehrmals mit W. gewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls immer durch Zentrifugieren abgetrennt. Zum Schluß bildete sich sowohl bei C als C′ eine schokoladebraune kolloidale Lösung. Nachher wurde über Chlorcalcium („trocken", Handelspräparat) getrocknet, wobei keine sichtbare Veränderung eintrat. Die Analyse ergab folgende Resultate:

		gef.	ber. f. $NaSbS_2$
C:	% Na	10,62	11,01
	% Sb.....	57,55	58,29
	% S.....	30,37	30,70
C′:	% Na	10,65	
	% Sb.....	57,65	
	% S.....	30,33	

Wenn man die Differenz auf 100% als W. betrachtet, so erhält man folgende Formeln:

C $Na_{0,98}Sb_1S_{2,01} \cdot 0{,}17\ H_2O$, C′ $Na_{0,98}Sb_1S_{2,00} \cdot 0{,}16\ H_2O$.

Die analytische Zusammensetzung ist somit identisch, und zwar $NaSbS_2$ ohne Kristallwasser. Offenbar liegt Dimorphie vor. Welche Modifikation stabiler ist, ließ sich, wie bereits erwähnt, nicht feststellen. In diesem Zusammenhange ist zu bemerken, daß C auch in einem anderen Falle verzögerte Gleichgewichtseinstellung zeigt. Verdünnt man einen Komplex, dessen Lösung am rechten Ende der Sättigungsisotherme von C steht (z. B. Nr. 74), mit W., so löst sich der Bodenkörper nicht auf, bzw. wandelt sich nicht in den dann beständigen Bodenkörper D (bzw. δ, siehe unten) um.

Interessant ist die Beobachtung im Mikroskop (Abb. 2 und 3). C ist sehr feinkörnig, manchmal treten auch etwas größere Aggregate auf, wobei aber keinerlei Regelmäßigkeit festzustellen ist. C′ hingegen besteht aus rundlichen, unregelmäßig begrenzten Körnern von fast immer gleicher Größe (zirka 7 μ).

Die Literaturangaben über $NaSbS_2$ sind nicht einheitlich: *Pouget*[4] erhält aus Thioantimonitlösung in der Hitze ein schwarzes Pulver, *Unger*[5] durch Fällen mit Alkohol ein schwarzbraunes Pulver. *Holmberg*[6]

[5] *B. Unger*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **197**, 204 (1871); **198**, 2 (1871) aus: *Gmelins* Hdb. d. anorg. Chem., Bd. Na, Syst. Nr. 21, 8. Auflage. Berlin 1928, S. 974.

[6] *B. Holmberg*, Z. anorg. allg. Chem. **56**, 386 (1908).

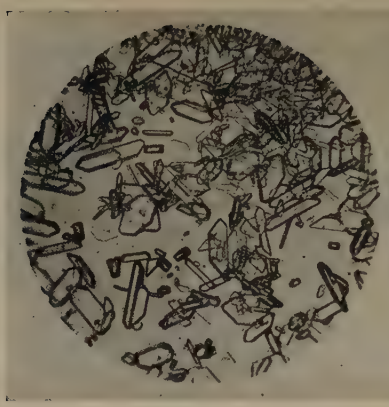


Abb. 1. $Na_3SbS_3 . 8\ H_2O$ (B) 30fach.

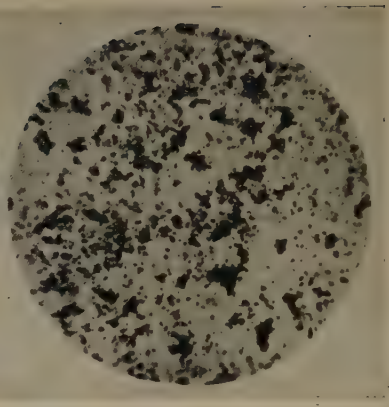


Abb. 2. $NaSbS_2$, braune Modifikation (C) 400fach.

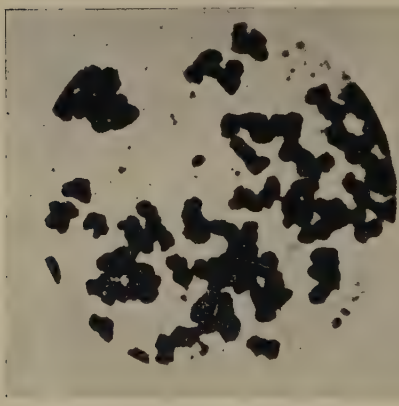


Abb. 3. $NaSbS_2$, schwarze Modifikation (C') 400fach.

Abb. 4. Bodenkörper aus Versuch Nr. 82, Übergangsmischkristall (δ) 400fach

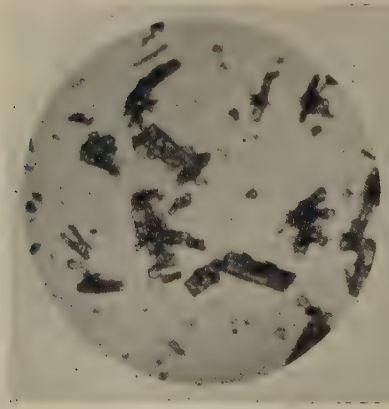


Abb. 5. Bodenkörper aus Versuch I (D) 800fach.

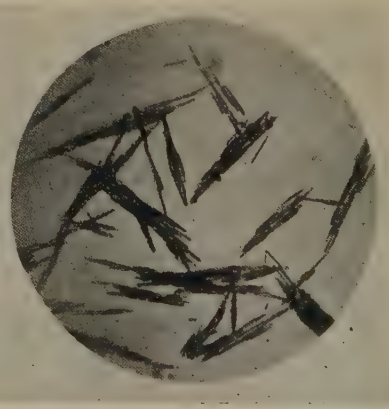


Abb. 6. Bodenkörper aus Versuch 83 (D) 800fach.

bekommt durch Behandeln einer Lösung von Schlippeschem Salz mit verschiedenen organischen Halogenverbindungen eine braunrote Masse, die er für $NaSbS_2$ hält. Wahrscheinlich dürfte es sich hier aber um $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ handeln.

C und C′ sind gegen W. ziemlich stabil (eventuell Bildung von kolloidalen Lösungen), gegen Luft völlig indifferent.

4. $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ (D).

Dinatriumtetrathioantimonit[3]; Natriumparathioantimonit[4].

Fügt man zu Na_2S-Lösung immer mehr Sb_2S_3 (E) zu, so scheidet sich schließlich ein ziegelroter seidigglänzender feinkristalliner Bodenkörper ab. Dieser Bodenkörper ist gegen Lösungen vom ganz verdünnten bis zum sehr konzentrierten Gebiet beständig, und zwar bleibt dabei bemerkenswerterweise das Verhältnis A : E in allen diesen gesättigten Lösungen angenähert gleich (siehe Diagramme).

a) *Verdünntes Gebiet.* Die Besprechung soll vom verdünnten Gebiet aus begonnen werden. Vor allem war zu ermitteln, bis zu welcher Verdünnung D beständig ist und welcher Bodenkörper anschließt, wobei nach den Literaturangaben hierfür allein E selbst in Frage kam.

Da in diesem sehr verdünnten Gebiet von vorneherein zu erwarten war, daß die Einstellung des Gleichgewichtes erst nach langer Zeit erfolgen würde, sollte der Gleichgewichtszustand zur Kontrolle von zwei Seiten erreicht werden. Dazu wurden für jede gewünschte Zusammensetzung zwei Versuche angesetzt: Bei einem wurde der Komplex aus A, E und W. hergestellt, beim anderen wurde E durch D ersetzt und entsprechend die übrigen Mengen geändert.

Nun ergab sich folgendes: Die Eprouvetten mit höherer Konzentration der Lösung als Nr. 5 (siehe Diagramm 2) wurden (bzw. blieben) rotbraun. Bei Nr. 5 selbst, das aus E und Na_2S-Lösung zusammengesetzt war, begann die Braunfärbung allerdings erst 27 Tage nach der Beschickung merklich zu werden, die weitere Umsetzung ging dann rascher vor sich.

Die Eprouvetten mit geringerer Konzentration der Lösung als Nr. 3 blieben, wenn von E ausgegangen worden war, schwarz, wenn sie mit D zusammengesetzt waren, rotbraun. Nach längerer Zeit wurden sie zentrifugiert; dabei zeigte sich, daß sich in den Eprouvetten mit braunem Inhalt eine rote kolloidale Lösung gebildet hatte. Offenbar konnte also von dieser Seite (Zersetzung von D) das Gleichgewicht nicht erreicht werden.

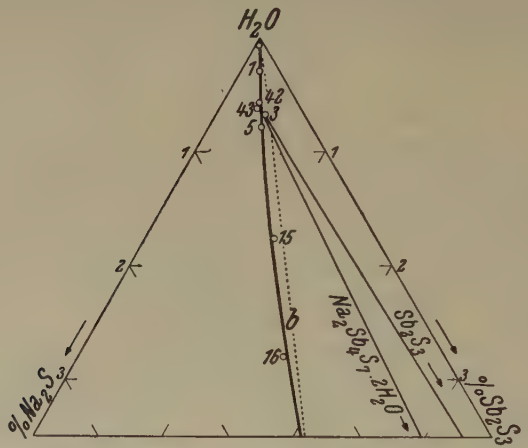
Bei Nr. 42 und 43 bildete sich anfangs wohl D, aber es blieb ein Teil von E unverändert zurück. Hier handelte es sich somit um den Tripelpunkt. Die Komplexe mit noch mehr verdünnter Lösung blieben unverändert schwarz.

Im einzelnen ergaben sich folgende Analysenresultate der Lösungen:

Nr.	Bodenkörper	% Na_2S	% Sb_2S_3	% H_2O
21	E	0,038	0,019	99,943
1	E	0,138	0,138	99,724
42	E + D	0,283	0,278	99,439
43	E + D	0,331	0,287	99,382

Nr.	Bodenkörper	% Na_2S	% Sb_2S_3	% H_2O
3	E	0,292	0,373	99,335
5	D	0,369	0,403	99,228
15	D	0,767	0,989	98,244
16	D	1,223	1,566	97,211
52	D	2,43	4,30	93,27

Diese Ergebnisse sind in Diagramm 2 (vergrößerte obere Ecke von Diagramm 1) dargestellt. E hat also tatsächlich ein wenn auch kleines Beständigkeitsbereich. Nr. 3 dürfte etwas übersättigt sein.



Diagr. 2. Das System Na_2S—Sb_2S_3—H_2O, oberste Ecke. Gewichtsprozente.
o gesättigte Lösung
.....b Äquivalentverhältnis Na_2S: $Sb_{2/3}S$ 1:1; SbS_3^{3-} „ortho".

Es muß betont werden, daß die Genauigkeit in diesem Gebiet gering ist. Bei so kleinen Konzentrationen kann eine geringe Sauerstoffmenge bereits eine relativ beträchtliche Oxydation hervorrufen. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß die wirklichen Löslichkeiten hier eher etwas kleiner sind, als die Analysen ergaben.

b) *Mäßig konzentriertes Gebiet.* Bei der Herstellung der Komplexe mit D als Bodenkörper in höher konzentrierten Gebieten ergaben sich meist Schwierigkeiten. Schon sehr kleine Mengen D bewirkten nämlich, daß die Mischung völlig unbeweglich wurde und folglich die Gleichgewichtseinstellung erschwert war. Dadurch ergab sich fast immer, daß bei der Beschickung entweder zu wenig E (Bildung einer klaren Lösung) oder zuviel E (Unbeweglichkeit) vorhanden war. Es mußte dann wieder geöffnet und entweder A oder E, eventuell auch W. zugefügt werden.

Bei der Vorbereitung der Lösungen zur Analyse mußte immer sehr rasch gearbeitet werden, da sich durch Verdünnen und Einfluß von CO_2 aus der Luft in Kürze ein brauner Niederschlag bildete.

Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Lösungen in diesem Gebiet:

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
44 ...	2,542	4,560	92,898
87 ...	5,62	10,40	83,98
18 ...	6,64	12,63	80,73
19 ...	9,35	18,25	72,40
83 ...	12,09	23,69	64,22

Nun war die Zusammensetzung des Bodenkörpers analytisch zu bestimmen. Dabei bot sich von Anfang an eine Schwierigkeit, es zeigte sich nämlich, daß D, solange es sich mit Lösung in Kontakt befindet, lichtempfindlich ist, und zwar wird elementares Sb gebildet[7]. Es bestand also die Notwendigkeit, Licht möglichst auszuschließen, bzw. in schwachem roten Licht zu arbeiten, das weniger wirksam ist.

Zuerst wurde die Restmethode angewendet; die Resultate in zwei Fällen waren:

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
18	6,76	19,33	73,91
19	9,28	24,19	66,53

Sie sind nicht sehr aufschlußreich, da die Reste noch zuviel Lösung enthielten und die Zusammensetzung von Lösung und Rest daher noch zu nahe beieinander liegt. Die Extrapolation auf den Bodenkörper verzehnfacht so fast die Fehler. Trotzdem laufen die Verlängerungsgeraden ungefähr zu der Zusammensetzung $Na_2Sb_4S_7$. Der Wassergehalt kann damit nicht ermittelt werden. Der hohe Gehalt des Restes an Lösung ließ sich auch durch langes und intensives Zentrifugieren nicht viel verkleinern. Dies hängt eng mit der oben erwähnten Erscheinung zusammen, daß geringe Mengen D das Gemisch bereits unbeweglich machen. Erklärbar wird dieses Verhalten durch die Kristalltracht, in der sich D ausscheidet. In Abb. 4 sieht man z. B., daß es sich um stark verfilzte Nadeln handelt.

Nun sollte die direkte Analyse versucht werden. Der Bodenkörper wurde mit W. gewaschen, wobei zum Schluß meist eine kolloidale Lösung entstand, trocken gesaugt und über Chlorcalcium getrocknet. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

[7] Siehe die anschließende Mitteilung.

	%Na	%Sb	%S	Sb:Na
ber.	5,79	61,37	28,27	2
gef. Nr.				
I	5,70	60,30	27,80	2,00
44	4,21	61,7	—	2,77
87	4,24	61,7	26,40	2,75
83	3,57	63,1	—	3,34
82	3,92	61,3	—	2,95
86	4,63	60,9	—	2,48

I wurde bei Vorversuchen mit nicht ganz reinen Substanzen erhalten. D schied sich dabei in verhältnismäßig großen, gut ausgebildeten vierseitigen Prismen ab, wie Abb. 5 zeigt. Beim Waschen mit Wasser trat keinerlei Veränderung ein. Dementsprechend ist das Analysenergebnis in guter Übereinstimmung mit dem geforderten Verhältnis Sb : Na = 2. Was den Wassergehalt betrifft, so ergibt sich, wenn man die Differenz auf 100% als W. betrachtet, folgende Formel: $Na_{2.00}Sb_4S_{7.01} \cdot 2{,}78\,H_2O$. Obwohl dieses Ergebnis näher bei 3 als bei 2 H_2O liegt, ist doch 2 wahrscheinlicher, da geringe Verunreinigungen zu vermuten sind. Die Zusammensetzung der mit I im Gleichgewicht befindlichen Lösung ist ungefähr der von Punkt 83 gleich.

Wie obige Tabelle zeigt, waren bei den später hergestellten Bodenkörpern keine brauchbaren Resultate mehr zu erhalten. Das Verhältnis Sb : Na liegt nicht nur weit über 2, sondern es sind die Werte auch nicht reproduzierbar. Parallel damit gingen die bei der Präparation der Bodenkörper gemachten Beobachtungen. Die anfangs in allen Fällen hellziegelrote Farbe ging beim Waschen allmählich in Rotbraun über (im Gegensatz zu I, das hellrot blieb). Es war also eine Veränderung eingetreten. Änderungen der Arbeitsweise beim Waschen blieben ohne Erfolg. Offenbar dürfte es sich bei der Braunfärbung um teilweise Herauslösung von Na_2S und dadurch Anreicherung von Sb_2S_3 handeln. Daß W. auf den Bodenkörper aus I nicht einwirkte und auf alle später hergestellten schon, muß auf die verschiedene Kristallform zurückgeführt werden (Abb. 5 und 6). Es gelang später nicht mehr, zu größeren Kristallen zu kommen. Möglicherweise ist die Kristalltracht von geringen Verunreinigungen abhängig.

Auf Grund der Analysenergebnisse bei I und der Restmethode bei Nr. 18 und 19 dürfte trotzdem mit aller Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung von D $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ sein. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den von *Pouget* gefundenen Ergebnissen.

c) *Konzentriertes Gebiet.* Kommt man in das Gebiet mit hoher Konzentration der Lösung, also in die Nähe des Zustandsgebietes von C, so kann man folgendes beobachten: Der sich anfangs in kleiner Menge bildende Bodenkörper sieht wie gewöhnlich ziegelrot und glänzend aus, im Laufe der Zeit verliert er den Glanz, wird immer dunkler und schließ-

lich schmutzigbraun. Gleichzeitig wird das anfangs leicht bewegliche Gemenge fester und schließlich unbeweglich. Dies zeigte sich bei den Versuchen Nr. 81, 88, 91, 80, 75 und 85. Dadurch war es noch schwieriger, eine bewegliche Mischung mit genügender Menge Bodenkörper zu erhalten. Bei Nr. 82 und 86 trat nur das erste Stadium ein, die Bodenkörper wurden hellrotbraun und glänzten nicht mehr. Die Analyse der Lösungen ergab folgende Resultate:

Nr.	$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
82	14,53	27,31	58,16
86	15,22	28,40	56,38
81	16,66	29,94	53,40
88	16,80	29,90	53,30
91	16,73	30,58	52,69
80	17,10	30,94	51,96
75	17,23	30,92	51,85
85	17,47	30,72	51,81

Beim Auftreten der Braunfärbung wurde zuerst angenommen, daß sich eine neue Phase gebildet hatte. Nun zeigt aber die Sättigungsisotherme keinen Knick, sondern einen kontinuierlichen Verlauf, woraus zu ersehen ist, daß es sich bei dem braunen Bodenkörper und D um dieselbe Phase handeln muß. Ein weiterer Hinweis dafür ist, daß dieser braune Bodenkörper ebenso wie D von Licht geschwärzt wird.

Die mikroskopische Untersuchung brachte folgendes Ergebnis: Während der ziegelrote glänzende Bodenkörper in praktisch geraden Nadeln kristallisiert, zeigte sich bei dem rotbraunen nichtglänzenden Bodenkörper (Nr. 82 und 86), daß es sich hier um meist etwas gekrümmte Nadeln handelt (siehe Abb. 4). Beim schmutzigbraunen Bodenkörper (im folgenden als δ bezeichnet) schließlich (Nr. 81 bis 85) konnten nur mehr sehr feine, *stark gekrümmte* Kriställchen wahrgenommen werden; unter dem Elektronenmikroskop ergab sich, daß sie aus äußerst feinen Fasern aufgebaut sind[8]. Auch hier zeigt sich also ein kontinuierlicher Übergang von D zu den gebogenen Kriställchen.

Es erhebt sich nun die Frage, was der Übergang von D zu δ bezüglich der analytischen Zusammensetzung bedeutet. Da es sich um die gleiche Phase handeln muß, bestehen nur zwei Möglichkeiten: entweder ist D mit δ analytisch identisch und es liegt nur ein allmählicher Übergang der Kristalltracht zwischen beiden vor, oder aber δ ist ein Na_2S-reicherer Mischkristall, der sich bei Übergang in das konzentriertere Gebiet aus D bildet.

Wie oben angeführt, war es im allgemeinen nicht möglich, D direkt zu analysieren, da beim Waschen Zersetzung eintrat. Da δ noch viel feinere Kristalle hat, gilt dies hier um so mehr. Die direkte Analyse

[8] *L. Ebert* und *R. Fiala*, Mh. Chem. **81**, 414 (1950).

wurde daher nicht versucht. Hingegen wurde bei zwei Ansätzen die Restmethode angewendet. Von vornherein war klar, daß nur dann einigermaßen brauchbare Resultate zu erhalten waren, wenn der Rest so weitgehend als möglich mit Bodenkörper angereichert würde. Zu diesem Zweck wurde mit einer stärkeren Zentrifuge (3500 U. p. m.) gearbeitet. Die erhaltenen Analysenergebnisse waren:

Nr.	% Na_2S	% Sb_2S_3	% H_2O
88	16,68	33,87	49,45
91	16,42	35,83	47,75

Aus Diagramm 1 ersieht man, daß in beiden Fällen die Zusammensetzung des Restes trotz intensiven Zentrifugierens nicht sehr von der der Lösung verschieden war. Somit sind zwar die Ergebnisse über die analytische Zusammensetzung des Bodenkörpers nicht so sicher wie in anderen Fällen; die Analysen schließen aber wohl eindeutig die Formel $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ für den Bodenkörper aus. Der Na-Gehalt ist außerhalb der Fehlergrenzen merklich höher, was für Mischkristallbildung spricht.

Außer diesem analytischen Ergebnis sind noch andere, und zwar folgende Gründe für die Annahme eines δ-Mischkristalls vorhanden:

I. Im allgemeinen ist die Sättigungsisotherme eines festen Stoffes von konstanter Zusammensetzung gegen die Lösung konvex gekrümmt oder fast gerade. Das ist bei D auch tatsächlich vom verdünnten Gebiet bis ungefähr zu Punkt 19 der Fall, wo nun — ziemlich gleichlaufend mit der sichtbaren Veränderung des Bodenkörpers — eine konkave Krümmung, wie sie bei Mischkristallbildung oft vorkommt, auftritt. In der Literatur konnten nur zwei Beispiele gefunden werden, bei denen ohne Mischkristallbildung die Löslichkeitskurve stellenweise konkav gekrümmt ist: Hierbei handelt es sich aber um Systeme mit zwei flüssigen und einer festen Komponente: Wasser — Äthanol — Bernsteinsäurenitril bei 4,5°[9] und Wasser — Äthanol — Ammonnitrat bei 30 bis 60°[10]. In beiden Fällen tritt bei höherer Temperatur eine Entmischung der flüssigen Phasen auf, was selten vorkommt und auf Besonderheiten der Systeme hindeutet[11].

II. Wie oben erwähnt, vermehrt sich gleichzeitig mit der Umwandlung von ziegelrotem D in braunes δ die Menge des Bodenkörpers. Das würde

[9] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **27**, 114 (1898).

[10] *A. R. Thompson* und *R. E. Vener*, Ind. Engng. Chem. **40**, 481 (1948).

[11] In I. Cr. T. IV, S. 393, Fig. 164 und 165 sind in den Diagrammen der Systeme CuCN — KCN — H_2O und AgCN — KCN — H_2O konkave Sättigungslinien für die Bodenkörper $K[Cu_2(CN)_3] \cdot H_2O$, $K[Cu(CN)_2]$ und KCN bzw. $K_3[Ag(CN)_4] \cdot H_2O$ wiedergegeben. Vergleich mit der Originalliteratur zeigt, daß die I. Cr. T.-Diagramme falsch sind; die Originaldiagramme enthalten *nur konvexe* Kurven.

bedeuten, daß primär gebildetes D leichter löslich und somit gegen diese Lösungen weniger stabil ist als das weniger lösliche δ. Weiterhin wäre bei Annahme einer allmählichen Annäherung der δ-Zusammensetzung von D zum Gleichgewichtsmischkristall anzunehmen, daß sich, je länger Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben ist, desto weniger lösliche Bodenkörper bilden. In der folgenden Tabelle ist die Zeit von der letzten Zugabe eines Ausgangsstoffes (A bzw. E) bis zur Analyse bei den einzelnen Versuchen angegeben:

Nr.	81	88	91	80	75	85
Zeit (Tage)	4	40	9	13	15	17

Aus Diagramm 1 erkennt man, daß tatsächlich ein derartiger Zusammenhang bestehen dürfte, es liegt die Zusammensetzung der am längsten geschüttelten Komplexe am weitesten links. Die Löslichkeitskurve wurde daher nur durch die Punkte 88 und 85 hindurch gezeichnet. —

Die Lage des Tripelpunktes zwischen C, δ und Lösung konnte nicht sehr genau bestimmt werden. Mehrmals wurde versucht, mit einem Komplex direkt diesen Punkt zu erfassen. Dies gelang jedoch nicht, wofür wahrscheinlich mehrere Gründe maßgebend sind: Die Zusammensetzung von C und δ ist nur wenig verschieden und dadurch das Dreieck, innerhalb dessen der Komplex liegen muß, sehr schmal. Es ist daher schwierig, die Zusammensetzung so genau herzustellen, wie es hier notwendig wäre. Ferner ist — experimentell gesprochen — dieses Dreieck, dessen Spitze der Tripelpunkt ist, nicht fest, sondern beweglich, da ja mit der im Laufe der Umsetzung sich ändernden Zusammensetzung von δ sich auch dessen Löslichkeit ändert. Weiterhin wird die Gleichgewichtseinstellung dadurch erschwert, daß einmal gebildetes C in diesem Gebiet nicht mehr, bzw. nur mehr äußerst langsam löslich ist, wie bereits oben erwähnt wurde.

Aus der graphischen Extrapolation der beiden Sättigungsisothermen ergibt sich folgender Wert für den Tripelpunkt:

$\%Na_2S$	$\%Sb_2S_3$	$\%H_2O$
18,40	31,50	50,10

Über D finden sich nur Literaturangaben von *Pouget*[4]. Er kommt auf anderen Wegen zu diesem Bodenkörper. Merkwürdig ist, daß er immer von einer an Sb_2S_3 gesättigten Na_2S-Lösung spricht und nicht festgestellt hat, daß sich überschüssiges Sb_2S_3 zu D umsetzt. —

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß am Anfang der Arbeit Schwierigkeiten auftraten, weil bereits sehr geringe O_2-Einwirkung in konzentrierten Lösungen Abscheidung von $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$ (Schlippesches Salz) hervorruft, das hierin praktisch unlöslich ist. Bei entsprechen-

den Versuchen konnten als Oxydationsprodukte nur diese Verbindung und in ganz verdünnten Lösungen Na-Antimonat $Na[Sb(OH)_6]$ festgestellt werden. Thiooxyantimonate wurden nicht beobachtet.

Diskussion.

Über die *Konstitution der Na-Thioantimonitlösungen* lassen sich keine direkten Aussagen machen. Wohl aber geben die Löslichkeitsisothermen der festen Thioantimonitphasen folgende indirekte Hinweise für die an ihnen gesättigten Lösungen: Bei Betrachtung der Diagramme fällt auf, daß die rechte Begrenzungskurve des Lösungsgebietes (Sättigungsisotherme von D und δ) durchwegs nicht weit von einer aus der H_2O-Ecke gezogenen Geraden abweicht, das heißt bei fast konstantem Verhältnis Na : Sb verläuft. Die Kurve liegt (mit Ausnahme des ganz verdünnten Gebietes) überall zwischen den Äquivalentverhältnissen 1 : 1 und 2 : 3, das heißt den Zusammensetzungen des Ortho-Komplexes SbS_3^{3-} (Linie b) und des Pyro-Komplexes $Sb_2S_5^{4-}$ (Linie p). Daß der — zweifellos hydratisierte — Komplex $SbS_3^{3-} \cdot aq$ in Lösung vertreten ist, wird auch durch das Auftreten des entsprechenden kongruent löslichen 8-Hydrates als Bodenkörper wahrscheinlich gemacht. Der Verlauf der Löslichkeitskurve rechts der Linie b fordert aber, daß noch ein relativ Sb-reicherer Komplex in beträchtlicher Menge vorliegt. In Frage kämen vor allem $Sb_2S_5^{4-}$ und der Meta-Komplex SbS_2^- mit seinen Polymeren; für diese letzteren kommen, wenn man für die Koordinationszahl von Sb^{III} immer 3 annimmt, nur ringförmige Komplexe $(SbS_2^-)_n$ in Betracht. Nun gibt es von dieser Bruttozusammensetzung bereits zwei wasserfreie Bodenkörper (n ist für diese unbekannt), so daß das Auftreten eines hydratisierten löslichen Komplexes nicht sehr wahrscheinlich ist. Anderseits spricht nichts gegen die Annahme eines Komplexes $Sb_2S_5^{4-}$ in Lösung; daß er in keinem Bodenkörper erscheint, würde vielleicht in seiner relativ größeren Löslichkeit gegenüber den ihm benachbarten Bodenkörpern begründet sein. Hiernach dürfte in den gesättigten Lösungen nahe der Linie b vorwiegend SbS_3^{3-}, rechts von b außerdem $Sb_2S_5^{4-}$ vorliegen, nach ihrer Farbe zu schließen, beide in hydratisierter Form.

Die Betrachtung der *Farben der auftretenden Sb-haltigen Bodenkörper* zeigt starke Unterschiede vom hellgelben $Na_3SbS_3 \cdot 8\,H_2O$ bis zum schwarzen Sb_2S_3. Nun hat *Jander*[12] an vielen Beispielen von Isopoly-Sauerstoffsäuren gezeigt, daß Hand in Hand mit der Kondensation zu höheren Aggregaten (dort: „Verolung") sich die Farbe der Komplexe vertieft. In unseren schwefelhaltigen Anionen kann man mit noch deutlicheren Effekten dieser Art rechnen. Im folgenden seien zunächst

[12] *G. Jander* und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. ab Bd. **193** (1930); Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 197 (1929).

die Farben aller Bodenkörper sowie die der wasserfreien Substanzen angeführt:

	Hydrat	wasserfrei
Na_3SbS_3	8 H_2O hellgelb (B)	hellrot
$NaSbS_2$	—	braun (C); schwarz (C′)
Mischkristall	2 H_2O (?) braun (δ)	?
$Na_2Sb_4S_7$	2 H_2O ziegelrot (D)	violettbraun
Sb_2S_3	—	schwarz (E)

Man sieht, daß, wie auch sonst bekannt, bei B und D Hydratation starke Aufhellung bewirkt. Von den genannten festen Phasen ist nur die Struktur des schwarzen Sb_2S_3 aufgeklärt[13], es handelt sich um unendliche Doppelketten, die höchste Aggregation bei den vorliegenden Koordinationszahlen 3 und 2. Man könnte also vermuten, daß das ebenfalls schwarze C′ ähnlich hoch aggregiert ist. Der hellste Bodenkörper B dürfte, wie auch aus den Koordinationszahlen zu erwarten, inselartig aufgebaut sein. Bemerkenswert ist ferner, daß sich mit dem Übergang von D zum Mischkristall δ die Farbe deutlich vertieft; dies ist wohl ein Hinweis darauf, daß die neu eintretenden $S^=$-Ionen weitere Verknüpfungen bewirken, wodurch offenbar gleichzeitig die Faserausbildung begünstigt wird.

Diese Betrachtungen bedürfen freilich noch der Bestätigung durch die Röntgenstrukturanalyse.

Zusammenfassung.

Das System Na_2S—Sb_2S_3—H_2O wurde bei 20° untersucht. Folgende Bodenkörper treten dabei auf: $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ (A), $Na_3SbS_3 \cdot 8\,H_2O$ (B), $NaSbS_2$ (C und C′), $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ (D) und Sb_2S_3 (E).

D bildet in Nachbarschaft gegen C eine *Mischphase*, die sich durch stark gekrümmte, faserartig aufgebaute Kristalle auszeichnet.

Herrn Prof. *L. Ebert*, auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde, danken wir für sein stetes Interesse und für viele wertvolle Ratschläge.

[13] *W. Hofmann*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **86**, 225 (1933); **92**, 161, insb. 176ff. (1935).

Eine umkehrbare Lichtreaktion von $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$.

Von

L. Ebert und **R. Fiala.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Bei der Untersuchung des Systems Na_2S — Sb_2S_3 — H_2O[1] wurde beobachtet, daß der ziegelrote, seidenglänzende, aus Nadeln oder Prismen bestehende Bodenkörper $Na_2Sb_4S_7 \cdot 2\,H_2O$ (er sei auch hier mit *D* bezeichnet) und der sich davon ableitende Mischkristall (δ), der bis zu 0,4 Mole überschüssiges Na_2S aufnimmt, durch *Lichteinwirkung geschwärzt* werden, sofern sie sich in Kontakt mit einer zugehörigen Gleichgewichtslösung befinden[2]. Ohne Lösung ist *D nicht* lichtempfindlich.

Da wir in der Literatur keine Angaben über diese Lichtreaktion fanden, haben wir sie etwas näher untersucht.

Besonders gut war die Schwärzung zu beobachten, wenn sich in den Versuchsgefäßen soviel des äußerst feinkristallinen Bodenkörpers gebildet hatte, daß dadurch das Gemisch unbeweglich geworden war.

Läßt man eine durch Belichtung schwarz gewordene Probe im Dunkeln stehen, so wird sie im Laufe der Zeit wieder lichter; die ursprüngliche Farbe ist nach 1 bis 2 Tagen erreicht. Die Photoreaktion ist also *reversibel*. Ein Einfluß der Konzentration der Lösung liegt insofern vor, als in Berührung mit einer konzentrierten Lösung sowohl die Schwarzfärbung durch Licht als auch die Dunkel-Rückreaktion schneller vor sich gehen.

Der Vorgang wurde zunächst unter dem Mikroskop beobachtet. Ein Tropfen von dem Gemisch Lösung + Bodenkörper wurde auf einen

---

[1] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Mh. Chem. **81**, 497 (1950). — *R. Fiala* und *N. Konopik*, ebenda **81**, 504 (1950).

[2] Die Konzentration dieser Lösungen kann in sehr weiten Grenzen schwanken; das Verhältnis Na : Sb bleibt jedoch hierbei fast konstant. Siehe Diagramm 1 der vorangehenden Arbeit.

Objektträger gebracht und der Rand des Deckglases mit Paraffin gut verkittet, da die Luft sonst in Kürze Veränderungen hervorruft. Nach Belichtung unter teilweisem Abdecken war mit freiem Auge deutlich ein Unterschied zwischen belichteten und nichtbelichteten Stellen zu erkennen. Unter dem Mikroskop konnte aber bei den einzelnen Kristallen keinerlei Veränderung, ja auch kein merklicher Farbunterschied gegenüber den unbelichteten festgestellt werden. Nur wenn die Kristalle dicht und in mehreren Schichten übereinanderlagen, waren die belichteten Stellen deutlich dunkler. Durch die mikroskopische Betrachtung konnte man jedenfalls keinen näheren Aufschluß über die Photoreaktion erhalten.

Zur Bestimmung der *Abhängigkeit* der Wirksamkeit des Lichtes *von der Wellenlänge* führten wir einige orientierende, allerdings nur behelfsmäßige Belichtungsversuche in verschiedenen Spektralbereichen aus.

Als Lichtquelle diente eine Gleichstrom-Kohlenbogenlampe, deren Stromstärke durch Regelung des Kohlenabstandes konstant gehalten wurde. Die Energieverteilung der Strahlung entnahmen wir einer für die Farbtemperatur von 3750° berechneten Tabelle[3].

Aus verschiedenen Filtergläsern (hauptsächlich von Schott & Gen., Jena) haben wir 8 Filter mit möglichst schmalem Durchlaßbereich (20 bis 60 mμ) zusammengesetzt. Die Durchlässigkeiten wurden aus den bekannten Daten der Einzelfilter berechnet und graphisch aufgetragen.

Für den Schwerpunkt jedes Filters wurde aus der oben erwähnten Tabelle die relative Emission der Bogenlampe und ferner für jedes Filter die relative Gesamtdurchlässigkeit (Flächeninhalt) aus der graphischen Darstellung entnommen. Das Produkt beider Werte ergab die relative pro Zeiteinheit durch das Filter tretende Energie. Unter Voraussetzung der ungefähren Gültigkeit des Gesetzes von *Bunsen* und *Roscoe* wurden nun die Belichtungszeiten im reziproken Verhältnis zu diesen Zahlen gewählt.

Bestrahlungsobjekt war eine Eprouvette mit unbeweglichem Inhalt (siehe oben).

Im folgenden Diagramm ist die Schwärzung (S) gegen die Wellenlänge bei konstanter Belichtungsenergie nach visueller Schätzung aufgetragen. Nach diesen einfachen Versuchen lägen zwei Maxima der photochemischen Wirkung vor, eines etwa bei 500, das andere etwa bei 370 mμ. Es wäre lohnend festzustellen, ob diesen Maxima auch Maxima der Lichtabsorption entsprechen. Zur Höhe der Schwärzungsmaxima ist noch zu bemerken, daß auf gleiche eingestrahlte Energiemenge belichtet wurde; würde man gleiche Quantenzahl wählen, so wäre das Verhältnis noch etwas mehr zugunsten des kurzwelligen Gebietes verschoben.

Außerdem wurde ein Belichtungsversuch mit nahem ultraroten Licht angestellt. Auch bei längerer Einwirkung trat keinerlei Schwärzung ein. —

---

[3] *F. Weigert*, Optische Methoden der Chemie, S. 289. Leipzig. 1927.

Als *photochemische Reaktion* kommen in erster Linie folgende Möglichkeiten in Frage:

Eine polymorphe Umwandlung in eine schwarze Modifikation von D;

Abscheidung von schwarzem Sb_2S_3 unter Freiwerden von Na_2S;

Bildung von elementarem Sb.

Zur *analytischen Erfassung* des Vorganges mußte die Reaktion erheblich fortgeschritten sein. War bei den bisher beschriebenen Versuchen ein unbewegliches Gemenge von D und Lösung nur oberflächlich verändert worden, so war es nun erforderlich, durch starke Belichtung und dauernde gute Durchmischung einen möglichst großen Umsatz des Bodenkörpers zu erzielen. Deshalb wurden zu diesen Versuchen auch Ansätze mit ziemlich verdünnter Lösung gewählt; wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit bestand dabei weniger Gefahr einer Rückumwandlung bei der Aufarbeitung zur Analyse.

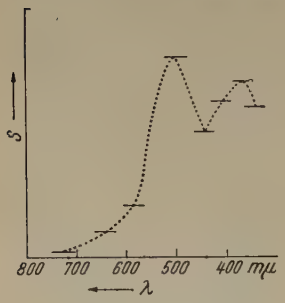


Abb. 1. Schwärzung von $Na_2Sb_4S_7 . 2\,H_2O$ (willkürlicher Maßstab).

Die Eprouvetten wurden mit einer 300-W-Glühlampe mit Reflektor belichtet, wobei der mittlere Abstand Glühfaden—Objekt 15 cm betrug. Hierbei rotierten die Versuchsgefäße in einem Wasserthermostaten von 20° langsam um eine Querachse.

Schon nach wenigen Stunden Belichtung war eine deutliche Farbänderung bemerkbar. Nach 10 Stdn. waren die Objekte dunkelbraun; jetzt wurde der erste Versuch (1 L) aufgearbeitet. Beim zweiten Versuch (2 L) wurde erst nach 34 Stdn. analysiert; die Farbe war braunschwarz geworden.

Bei Analyse der *Lösungen* konnte kein Unterschied gegenüber den unbelichteten Versuchen (Nr. 87[1]) festgestellt werden.

Die Analyse der *Bodenkörper* dagegen ergab folgende Resultate (zum Vergleich ist auch der unbelichtete Versuch Nr. 87 angeführt, dessen Gesamtzusammensetzung der von 1 L und 2 L praktisch gleich war):

Nr.	% Na	% Sb	% S	Sb:Na
87	4·24	61·7	26·40	2·75
1 L	3·94	63·7	23·9	3·05
2 L	3·11	66·2	22·5	4·02

Wie man sieht, ist bei den belichteten Proben Sb noch stärker angereichert, als es ohne Belichtung durch Zersetzung beim Waschen allein der Fall ist[1]. Somit würde als Photoreaktion nur noch die Abscheidung von Sb_2S_3 oder von Sb in Betracht kommen. Es wurde daher auch

der S-Gehalt mit der von uns ausgearbeiteten Methode bestimmt[1]. Schon beim Auflösen in NaOH blieb bei 1 L und 2 L ein feiner schwarzer Niederschlag (Sb) zurück, während sich der Bodenkörper aus Nr. 87 klar löste. Der S-Gehalt selbst liegt bedeutend unter dem berechneten. Damit ergibt sich die Möglichkeit, den Gehalt an elementarem Sb zu ermitteln.

Da auch bei Nr. 87 ein geringer Mindergehalt an Schwefel (0,90%) erscheint — wahrscheinlich von teilweiser Hydrolyse beim Waschen herrührend —, wurde die gleiche Korrektur auch bei 1 L und 2 L unter Annahme der Bildung von Sb_2O_3 angebracht. Es ergeben sich folgende Resultate:

	87	1 L	2 L
% Na_2S	7·19	6·68	5·27
% Sb_2S_3	82·8	74·8	71·9
% Sb_2O_3	2·7	2·7	2·7
% Sb	—	7·8	12·4
% Rest	7·3	8·0	7·7

Hiernach tritt in 1 L und 2 L eine ganz beträchtliche, mit der Belichtungsdauer fortschreitende Abscheidung von Sb ein; der dabei gebildete Schwefel dürfte von der Lösung unter Bildung von Thioantimonat aufgenommen werden. Es handelt sich also um eine *Disproportionierung*: $5\,Sb^{III} = 2\,Sb^{0} + 3\,Sb^{V}$. Man erkennt die *Analogie* zur photochemischen *Abscheidung von Silber* aus seinen Salzen, z. B. $AgBr = Ag + {}^1/_2\,Br_2$, wobei das entstehende Br_2 entweder von reduzierenden Substanzen gebunden wird oder sich verflüchtigt. In unserem Falle dürfte das Licht primär das Sulfidion entladen und dessen Elektronen Sb sekundär in Freiheit setzen; die Lösung wirkt dann als Schwefelakzeptor. Dies erklärt auch, warum *D* nur in Kontakt mit der Lösung lichtempfindlich ist.

Über einige neue Salicylsäurederivate.[1]

Von

H. Bretschneider und Hilde Haas.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 31. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Nov. 1949.)

Im folgenden sei über in 5-Stellung durch den Lauroyl- bzw. Laurylrest substituierte Salicylsäuren (IV bzw. V) berichtet sowie über Derivate der Carbonylfunktion von IV, die im Hinblick auf chemotherapeutische Fragestellungen dargestellt wurden.

Die Darstellung der 5-Acetyl-salicylsäure (XI) wurde von *Nencki*[2] und *Rosenmund*[3] bearbeitet, der Konstitutionsbeweis wurde von *Kranichfeldt*[4] durch Decarboxylierung zu 4-Oxyacetophenon erbracht. Nach diesen Arbeiten wird Acetylsalicylsäure der *Fries*schen Umlagerung unterworfen; *Cox*[5] veresterte Salicylsäure-methylester (I) mit Säurechloriden (bis zu C_6) und unterwarf diese Ester mit $AlCl_3$ der Umlagerung zu den Methylestern von 5-Acyloyl-Salicylsäuren. *Seidel*[6] setzte Salicylsäure direkt der Einwirkung von Stearinsäurechlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol aus und erhielt so eine Stearoylsalicylsäure.

In dieser Arbeit wurde aus Methylsalicylat (I) und Laurinsäurechlorid der Methylester der Lauroyl-salicylsäure (II) dargestellt, dieser in Nitrobenzol mit $AlCl_3$ bei 60° zu 5-Lauroylsalicylsäure-methylester (III) umgelagert und aus diesem durch alkalische Verseifung die freie Säure (IV) erhalten. Zur völligen Sicherstellung der Konstitution wurde mit Chinolin und Cu-Bronze[7] die freie Säure zu dem 4-Lauroylphenol (VIII) decarboxy-

[1] Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Vereines Österr. Chemiker in Wien am 29. Mai 1948.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1776 (1897).

[3] Liebigs Ann. Chem. **460**, 56 (1928).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 157 (1914).

[5] J. Amer. chem. Soc. **52**, 352 (1930).

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2581 (1936).

[7] *Shepard*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2087 (1930). — *Claisen*, Liebigs Ann. Chem. **418**, 76 (1918).

liert, das nach seinem Schmp. und dem des Benzoates und 2,4-Dinitrophenylhydrazons mit einem von *Bell* und *Driver*[8] synthetisierten Präparat ident sein mußte. Da für diese Verbindung (VIII) unseres Wissens aber kein sicherer Stellungsbeweis vorliegt, wurde sie in den Methyläther (IX) überführt und dieser mit HNO_3 oxydiert. Aus der Säurefraktion der Oxydationsprodukte wurde ein Kristallisat erhalten, das durch Sublimation im Vakuum gereinigt wurde. Es zeigte einen unscharfen Schmp. 195° und muß nach der thermischen Analyse[9] eine durch etwas Anissäure verunreinigte *Molekülverbindung* von 3-Nitroanissäure und Anissäure vorstellen. Damit scheint erneut die von *Rosenmund* aufgestellte Regel bestätigt, daß die bei 60° durchgeführte *Fries*sche Verschiebung in die *Para*stellung führt, obzwar nach *Ralston*[10] bei höheren Fettsäureestern eine Verlagerung in die Orthostellung begünstigt sein soll.

Für Zwecke des bakteriologischen Vergleiches schien auch das Reduktionsprodukt, die 5-Laurylsäure (V), erwünscht, die aus der Ketosäure durch *Clemmensen*-Reduktion erhalten wurde.

An Derivaten der Carbonylfunktion der Lauroylsäure wurde das Oxim (VI), das Thiosemicarbazon (VII) und vorher die gleichen Derivate der 5-Acetylsalicylsäure als Modelle dargestellt.

Zu den Löslichkeitseigenschaften ist zu sagen, daß sich die Lauroylsäure und Laurylsalicylsäure als *Natrium*salze nicht klar in Wasser lösen, während die *Kali*salze klare, schaumbildende Lösungen liefern. Thiosemicarbazon- und Oximderivat sind hingegen auch in *Natronlauge* klar löslich und neigen ebenfalls zur Schaumbildung.

Die dargestellten Verbindungen IV, V, VI und VII (als Kalisalze geprüft) sind bezüglich ihrer abtötenden in vitro-Wirkung auf Tuberkelbazillen vom Typus Humanus und Bovinus dem Streptomycin und der 4-Aminosalicylsäure bei weitem unterlegen. Die durchschnittliche abtötende Wirkung auf den Typus Humanus lag bei Verdünnung von 1 : 5000 bis 1 : 9000, während sie für Streptomycin vergleichenderweise zu 1 : 7 Millionen gefunden wurde. Eine völlige Parallelität der miteinander verglichenen, chemisch ganz verschiedenen Körperklassen wird dahingehend gefunden, daß sich der Typus Bovinus sowohl den Salicylsäurederivaten als auch Streptomycin gegenüber als deutlich resistenter erwies (vgl. Tabelle 1).

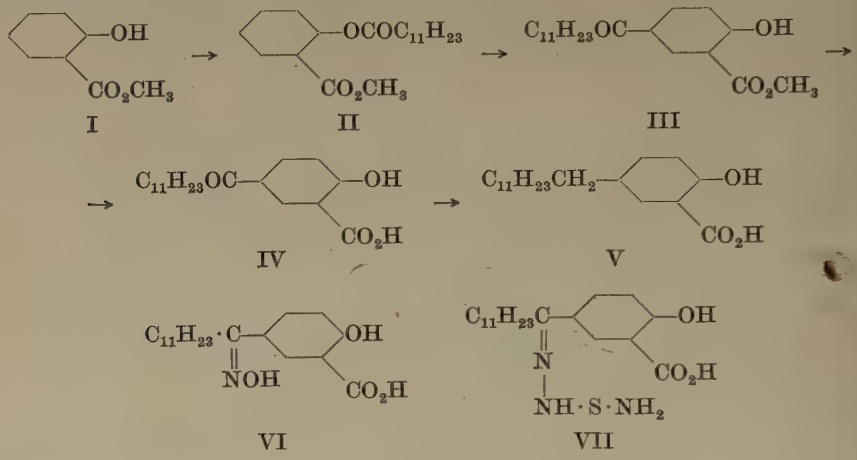
Der wissenschaftlichen Abteilung der Hoffmann-La Roche und Co., Basel, danken wir für die Durchführung der bakteriologischen Unter-

[8] J. chem. Soc. London **1940**, 835.

[9] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck. 1948. — Frau Doz. Dr. *Maria Brandstätter* sind wir für die Durchführung der thermischen Analyse des Systems Anissäure—Nitroanissäure zu Dank verpflichtet.

[10] J. org. Chemistry **5**, 645 (1940).

suchungen, der Hoffmann-La Roche A. G., Wien, sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.



Abbau:

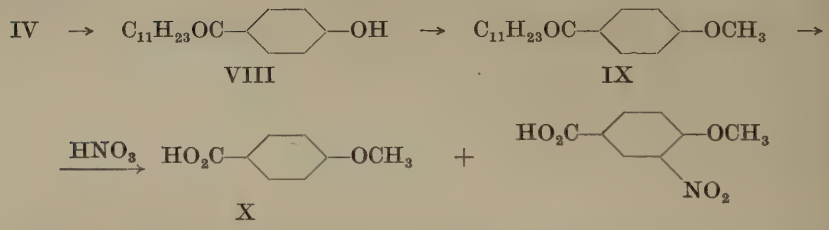


Tabelle 1. Bakteriologische Prüfung der Salicylsäurederivate in Dubos Nährmedium auf Wirksamkeit gegenüber Typ. Humanus (Stamm H 37) und Typ. Bovinus (Stamm 3618) des Tuberkelbacillus. Schlußablesung erfolgte 21 Tage nach Ansetzen des Versuches, Hemmungsablesung nach 14 Tagen.

Zahlen: Verdünnung der in Wasser gelösten Kalisalze, die abtötend bzw. hemmend (in Klammer) wirken.

	Typ. Humanus	Typ. Bovinus
Lauroylsalicylsäure IV	1 : 5000	1 : 3000
	(1 : 10000)	(1 : 5000)
Laurylsalicylsäure V	1 : 3000	1 : 1000
	(1 : 6000)	(1 : 2000)
Thiosemicarbazinosäure VII	1 : 9000	1 : 2000
	(1 : 10000)	(1 : 6000)
Oximinolauroylsäure VI	1 : 8000	1 : 2000
	(1 : 30000)	(1 : 6000)
Streptomycin	$1 : 7 \times 10^6$	1 : 300000
	$(1 : 1 \times 10^7)$	$(1 : 4 \times 10^6)$

Experimenteller Teil.

(Versuche von Dr. *Hilde Haas*.)

Lauroyl-salicylsäure-methylester (II).

51,8 g Laurinsäurechlorid werden mit 46 g (Überschuß) Salicylsäure-methylester $3^1/_2$ Stdn. auf 170 bis 180° (Ölbadtemp.) und anschließend $^1/_2$ Std. auf 200 bis 220° unter Anlegen eines leichten Vak. (zur Entfernung des HCl) erhitzt. Der überschüssige Ester wurde abdestilliert. Ausbeute an Rohprodukt waren 77 g (97%). Der Lauroylsalicylsäureester geht bei 0,5 mm und 200 bis 205° Luftbadtemp. über. Er stellt eine weiße kristalline Masse vom Schmp. 23 bis 27° dar.

$C_{20}H_{30}O_4$ (M = 334,23). Ber. C 71,81, H 9,05.
Gef. C 72,36, H 8,96.

Der auf gleiche Weise hergestellte *Lauroylsalicylsäure-äthylester* ist ein Öl, das im Vak. von 0,5 mm bei 210 bis 215° (Luftbadtemp.) übergeht.

$C_{21}H_{32}O_4$ (M = 348,25). Ber. C 72,36, H 9,26.
Gef. C 72,40, H 9,12.

5-Lauroylsalicylsäure-methylester (III).

12,5 g Lauroylsalicylsäure-methylester wurden in 60 ccm Nitrobenzol gelöst und portionenweise mit 6,6 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid (wasserfrei) versetzt. Das Aluminiumchlorid löst sich unter Erwärmung und HCl-Entwicklung in dem nunmehr rot gefärbten Reaktionsgemisch. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 4 Stdn. auf 60° erhitzt und nach dem Erkalten mit Eis unter Salzsäurezusatz zersetzt. Der Ester fällt als weißliche, in Nitrobenzol fein verteilte Masse aus. Das Nitrobenzol wurde sauer mit Wasserdampf abgeblasen (eine alkalische Wasserdampfdestillation ist wegen des starken Schäumens untunlich) und der Destillationsrückstand mit Äther ausgezogen. Als Eindampfrest fielen 80,3 g (82%) von rohem III als beim Erkalten erstarrendes Öl an. — Da durch die Wasserdampfdestillation bereits teilweise Verseifung des Esters eingetreten war, erwies es sich als günstiger, das Rohprodukt (III) als solches zu verseifen.

5-Lauroylsalicylsäure (IV).

59 g III (Rohprodukt) wurden mit 300 ccm 10%iger methanol. KOH bis zur klaren Lösung (2 bis $2^1/_2$ Stdn.) am Wasserbad erhitzt, mit Wasser versetzt und der Methylalkohol größtenteils durch Destillation entfernt. Die beim Ansäuern mit HCl (kongosauer) in Form gelblicher feiner Nadeln ausgefallene Ketosäure wurde mit Äther ausgezogen. Der Eindampfrest betrug 62,5 g. Nach 1maligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 37 g (64%) vom Schmp. 120° erhalten. Eine Kristallisation aus Petroläther erhöhte den Schmp. auf 121 bis 122° (Sdp. 0·5: 205 bis 230° Luftbadtemp.).

$C_{19}H_{28}O_4$ (M = 320,21). Ber. C 71,20, H 8,81.
Gef. C 71,23, H 8,64.

Die Ketosäure gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, ist leicht löslich in Äther, siedendem Alkohol, schwerer löslich in Petroläther. Ihre alkalischen Lösungen zeigen großes Schaumvermögen. Mit NaOH bildet sie Emulsionen, während sie in KOH klar löslich ist.

5-Laurylsalicylsäure (V).

Zur Reduktion der Ketosäure wurde amalgamiertes Zink verwendet. 60 g Zink (geraspelt) wurden mit 6 ccm konz. HCl angeätzt, hierauf sofort mit einer Lösung von 6 g $HgCl_2$ in 60 ccm Wasser übergossen und 5 Min. heftig geschüttelt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, 12,3 g Ketosäure zugesetzt und mit 96 ccm HCl (1 : 1) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. (Nach 2 Stdn. wurden nochmals 7 ccm konz. Salzsäure zugesetzt.) Die Reduktion scheint beendet, wenn eine Probe des ausgeschiedenen Öles in alkohol. Lösung eine blaue Eisenchloridreaktion gibt. Der nach der Behandlung mit Äther hinterbliebene Ätherindampfrest wog 12,15 g und enthielt, wie eine Veraschung einer Probe am Platinblech zeigte, etwas Zinksalz der gesuchten Säure beigemengt. Aus Methanol unter Zusatz von verd. HCl wurden 10 g Säure (86%) in Form weißer Nadeln erhalten. Der Schmp. lag nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther konstant bei 74 bis 75°. Die Säure geht im Vak. von 0,5 mm bei 205 bis 210° (Luftbadtemp.) über.

$C_{19}H_{30}O_3$ (M = 306,23). Ber. C 74,45, H 9,87.
Gef. C 74,22, H 10,12.

Die Säure ist etwas leichter löslich als die Ketoverbindung. Sie bildet mit NaOH Emulsionen, während sie in KOH klar löslich ist.

5-Lauroylsalicylsäure-thiosemicarbazon (VI).

5,3 g IV, gelöst in 170 ccm Alkohol, wurden in der Hitze mit 1,5 g (1 Mol) Thiosemikarbazid, gelöst in 250 ccm Äthanol, versetzt und unter Zusatz von $1^1/_2$ ccm Eisessig $3^1/_2$ Stdn. am siedenden Wasserbad rückflußerhitzt, wobei das Thiosemikarbazon in Form eines hellgelben feinen Kristallisats ausfällt: 6,75 g (98%). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das Thiosemikarbazon einen konst. Schmp. von 230 bis 232° (weiße Kristalle, an Luft-Licht rasch gelblich werdend).

$C_{20}H_{31}O_3N_3S$ (M = 393,32). Ber. N 10,68. Gef. N 10,79.

Das Thiosemikarbazon ist sehr schwer löslich in Alkohol, in wäßr. KOH, wie auch NaOH klar löslich.

Das bei weitem leichter lösliche *Thiosemikarbazon der 5-Acetylsalicylsäure* wurde auf demselben Wege erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte das leicht gelbliche Kristallisat einen Zersp. von 270°.

5-Lauroylsalicylsäure-oxim (VI).

2 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2 g Na-Acetat krist. wurden in 13 ccm Wasser gelöst, die Ketosäure (2 g) zugegeben und am Wasserbad mit Alkohol (10 ccm) bis zur klaren Lösung versetzt und 2 Stdn. rückflußerhitzt. Beim Erkalten schied sich ein Kristallisat aus, das nach dem Waschen mit Alkohol-Wasser, vakuumtrocken 2 g betrug. Schmp. 113 bis 116°.

Der Analyse des Rohproduktes nach zu schließen (gef. N = 6,43, ber. N = 4,18) mußte das Oxim noch stark salzhaltig sein. — Nach mehrmaligem Umfällen Lauge-Säure und Umkristallisieren aus Benzol wurde ein Produkt von sich nicht erhöhendem, unscharfem Schmp. 112 bis 123° erhalten, dessen Elementaranalyse wohl gut stimmenden H- und N-, aber viel zu tiefen C-Wert zeigte.

$C_{19}H_{29}O_4N$ (M = 335,23). Ber. C 68,01, H 8,72, N 4,18.
Gef. C 66,93, H 8,64, N 4,06.

Dekarboxylierung von IV.

2 g IV wurden mit 2 g Chinolin unter Zusatz von 0,4 g Naturkupfer „C" 1 Std. auf 210° erhitzt. Bei 120° setzt die CO_2-Entwicklung ein. Die Ätherlösung des erkalteten Reaktionsgemisches wurde zwecks Entfernung des Chinolins 3mal mit verd. Schwefelsäure behandelt und der Äthereindampfrest der Vakuumdestillation unterzogen. Bei 0,2 mm und einer Luftbadtemp. von 195° gingen 1,6 g (96%) eines Destillats vom Schmp. 63 bis 65° über. Der für 4-Lauroylphenol in der Literatur[8] angegebene Schmp. liegt bei 70,5 bis 71,0°. Das erhaltene Lauroylphenol zeigt in alkohol. Lösung im Gegensatz zu den Angaben von *Pymann*[11] rotviolette Eisenchloridreaktion. Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde in Form dunkelroter Kristalle vom Schmp. 144 bis 144,5° erhalten. *Bell* und *Driver* (l. c.) geben einen solchen von 151 bis 152° an. Die nach *Schotten-Baumann* erhaltene Benzoylverbindung zeigte nach 1maligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 109 bis 110° (Lit.-Schmp. 109 bis 109,8°).

Der *Methyläther (IX)* wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat-Alkali in der Siedehitze gewonnen. Schmp. des Rohproduktes 40 bis 45° (Eisenchloridreaktion negativ).

Oxydation[12] *des p-Methoxy-lauroylphenols (IX).*

0,5 g Methyläther wurden mit 3,5 ccm HNO_3 (D = 1,12) 25 Stdn. im Ölbad auf 120 bis 130° erhitzt. Aus der klaren Lösung schieden sich beim Erkalten leicht gelbe Kristallnadeln ab. Nach Abdampfen der Salpetersäure wurde in wenig Äther aufgenommen, von etwas schwerer ätherlöslichen Anteilen abgetrennt und der teilweise kristallisierende Äthereindampfrest mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus der im Vak. eingeengten Wasserlösung wurden 0,12 g eines Kristallisates erhalten, das einen unscharfen Schmp. von 150 bis 195° zeigte. (Ein ähnlich unscharf schmelzendes Produkt wurde durch Vak.-Sublimation erhalten.) Die thermische Analyse nach *Kofler* ergab, daß das erhaltene Kristallgemisch eine durch Anissäure verunreinigte Molekülverbindung von Anissäure mit Nitroanissäure darstellte.

[11] J. chem. Soc. London **1930**, 280.
[12] Vgl. *Krafft*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 3181 (1888).

Die Ultraviolettabsorption von organischen Peroxyden und verwandten Verbindungen.

Von

J. W. Breitenbach und **J. Derkosch.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Reaktionskinetische, photochemische und vor allem thermochemische Untersuchungen an organischen Peroxyden ließen eine genaue Kenntnis der Lichtabsorption dieser Verbindungen wünschenswert erscheinen.*

Untersucht wurden Benzoylperoxyd, o- und p-Toluylperoxyd, o-o′- und p-p′-Dichlorbenzoylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, Tetralinhydroperoxyd und Dekalinhydroperoxyd. Zum Vergleich wurden auch die Anhydride der Benzoe-, o- und p-Toluyl- und der Zimtsäure sowie das 9-trans-Dekalol aufgenommen[1].

1. Präparatives.

Benzoylperoxyd; es wurde ein gereinigtes Handelsprodukt verwendet, der Reinheitsgrad durch Titration überprüft.

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Die hier mitgeteilten Messungen sollen auch die Grundlage für die Verwendung der Peroxyde als Sensibilisatoren für photochemische Polymerisationsanregung bilden. Inzwischen wurde über die Ergebnisse solcher Versuche mit Benzoylperoxyd und Styrol von *H. W. Melville* und *L. Valentine*, Trans. Farad. Soc. **46**, 210 (1950), berichtet. Aus unseren Messungen und der bekannten Lichtabsorption des Styrols ergibt sich, daß unter den Versuchsbedingungen von *Melville* und *Valentine* die Absorption durch das Styrol etwa 100 bis 1000 mal so groß ist als die durch das Peroxyd. Dieser Umstand ist zweifellos für die kinetische Auswertung der Versuche von Bedeutung.

[1] Die Durchführung dieser Untersuchung wurde uns durch das Entgegenkommen von Herrn Privatdozent Dr. *F. X. Mayer* ermöglicht, mit dessen spektrographischer Anlage im Institut für gerichtliche Medizin die Messungen ausgeführt wurden. Wir sprechen Herrn Privatdozent *Mayer* auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

p-Toluylperoxyd; Darstellung nach *H. Wieland* und *A. Meyer*[2], Reinheitsprüfung durch Titration.

o-Toluylperoxyd; dargestellt aus dem entsprechenden Säurechlorid mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und Pyridin als Neutralisationsmittel. Zur Reinigung wurde das Peroxyd aus Methanol mit CO_2-Schnee umgefroren. Reinheitsprüfung wie oben.

Cinnamoylperoxyd; dargestellt nach *H. C. J. H. Gelissen*[3], gereinigt durch Umfrieren aus Aceton, Reinheitsprüfung wie oben.

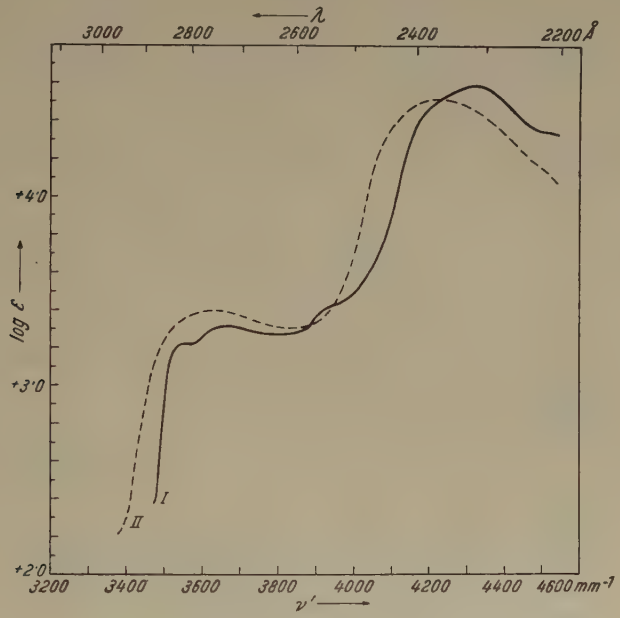


Abb. 1. I Benzoylperoxyd
II Benzoesäureanhydrid } in Benzin

Tetralinhydroperoxyd; dargestellt nach *H. Hock* und *W. Susemihl*[4], Schmp. 56°.

Dekalinhydroperoxyd; dargestellt nach *R. Criegee*[5], Schmp. 93,8°.

Die Titration der Peroxyde wurde jodometrisch nach *K. Nozaki*[6] vorgenommen.

Die Säureanhydride wurden aus den entsprechenden Säuren mit Essigsäureanhydrid, teilweise unter Zusatz von Acetylchlorid dargestellt.

9-trans-Dekalol; dargestellt nach *R. Criegee*[5], Schmp. 53,5°.

Als Lösungsmittel wurden Benzin und Chloroform verwendet, wobei die Reinigung des Benzins nach *Krämer* und *Böttcher* mit 100%iger Schwefel-

[2] *H. Wieland* und *A. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **551**, 251 (1941).
[3] *H. C. J. H. Gelissen*, Chem. Zbl. **1929 II**, 2831 (D. R. P. 480362, Kl. 120).
[4] *H. Hock* und *W. Susemihl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 64 (1933).
[5] *R. Criegee*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 22 (1944).
[6] *K. Nozaki*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 538 (1946).

säure vorgenommen wurde, die des Chloroforms nach *K. Bernhauer*[7]. Zur Reinheitsprüfung der Lösungsmittel und zur späteren rechnerischen Eliminierung des Lösungsmitteleinflusses wurden deren Spektren in homogener Form aufgenommen.

Die Aufnahmen wurden nach der *Scheibe*schen Methode[8] mit einem Zeißschen Universalspektrographen gemacht. Die Konzentration der

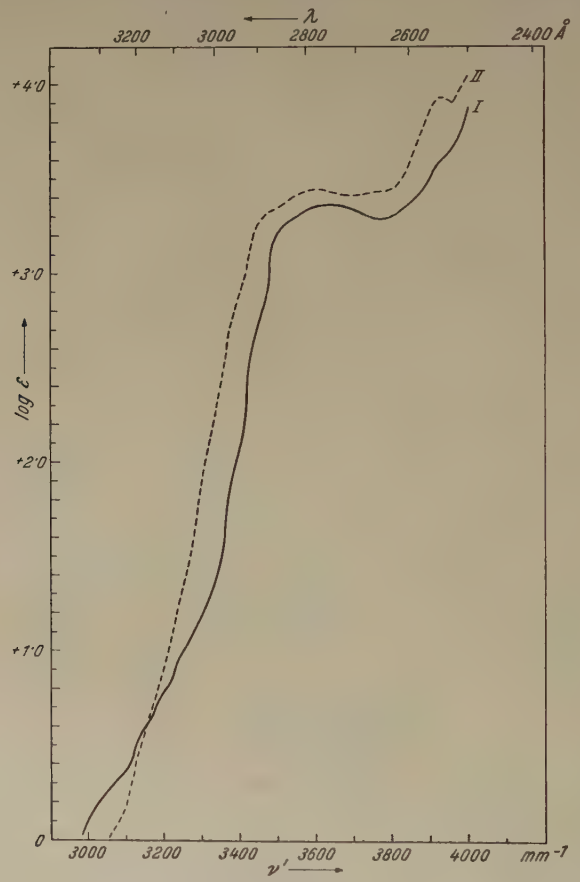


Abb. 2. I Benzoylperoxyd
II Benzoesäureanhydrid } in Chloroform

Lösungen betrug meist 10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l und wurde entweder durch Einwaage oder durch Titration festgelegt. Um die Dichte der Meßpunkte von 0,05 Einheiten der logarithmischen Extinktionskoeffizientenskala zu erreichen, wurden durch Verwendung eines verstellbaren rotierenden Sektors

[7] *K. Bernhauer*, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 3. u. 4. Aufl., S. 49. Wien: Springer-Verlag.

[8] *G. Scheibe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1331 (1924); Physikalische Methoden der Analytischen Chemie, III. Teil. Leipzig: Akad. Verlagsges.

auch Zwischenschichten aufgenommen (hierüber und über die Aufnahmetechnik im allgemeinen siehe *F. X. Mayer*[9]). Als Platten wurden teils Gevaert-Superchrom-, teils Agfa orthochromatische Platten verwendet. Die Spaltbreite betrug 0,03 mm, die Belichtungsdauer 1 Min. Das Aufsuchen der Stellen gleicher Schwärzung auf den Platten geschah unter einem Meßmikroskop. Der Einfluß des Lösungsmittels in den kurzwelligeren Bereichen des Spektrums wurde rechnerisch eliminiert. Man kann so die Verwendung einer Küvette mit reinem Lösungsmittel im ungeschwächten Strahlengang vermeiden und statt dessen nur eine Küvette beliebiger Stärke ohne Lösungsmittel in den ungeschwächten Strahlengang bringen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 und in den Abb. 1 bis 5 wiedergegeben. In den Abbildungen ist auf der Abszisse die Schwingungszahl ν' in mm^{-1} bzw. die Wellenlänge λ in Å, auf der Ordinate der Logarithmus des dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Tabelle 1. Schwingungszahlen und Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima.

	1. Hauptbande		Nebenbande	
	ν' [mm^{-1}]	ε_{Max}	ν' [mm^{-1}]	ε_{Max}
Benzoylperoxyd				
in Benzin	4330	39800	3650	2160
in Chloroform	—	—	3650	2340
Benzoesäureanhydrid				
in Benzin	4210	33100	3610	2570
in Chloroform	—	—	3600	2780
o-Toluylperoxyd in Benzin	4275	27500	3570	3550
o-Toluylsäureanhydrid in Benzin	4170	31600	3500	4220
o'-o-Dichlorbenzoylperoxyd in Benzin	4295	24700	3560	2890
p-Toluylperoxyd in Benzin	4160	42050	—	—
p-Toluylsäureanhydrid in Benzin	4130	38900	—	—
p-p'-Dichlorbenzoylperoxyd in Benzin	4045	41650	—	—
Cinnamoylperoxyd in Benzin	3510	57600	—	—
Zimtsäureanhydrid in Benzin	3450	49000	—	—
Tetralinhydroperoxyd in Benzin	—	—	3750	530
			3650	518

2. Diskussion.

Zur Diskussion der gemessenen Absorptionsbanden wollen wir uns der Bezeichnungsweise von *L. Doub* und *J. M. Vandenbelt*[10] bedienen. Diese Autoren fassen die Absorptionsbanden der Mono- und Disubstitutions-

[9] *F. X. Mayer*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 156 (1948).

[10] *L. Doub* und *J. M. Vandenbelt*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2714 (1947); **71**, 2414 (1949).

produkte des Benzols als durch Verschiebung dreier Absorptionsbanden des Benzols nach kleineren Schwingungszahlen entstanden auf. Diese werden bezeichnet als Nebenbande, mit dem Maximum bei 3940 mm^{-1} (2540 Å) und einem $\varepsilon_{Max} = 204$, erste Hauptbande bei 4915 mm^{-1} (2035 Å), $\varepsilon_{Max} = 7400$, und zweite Hauptbande bei 5450 mm^{-1} (1835 Å), $\varepsilon_{Max} = 46000$. Die Messungen von *Doub* und *Vandenbelt* beziehen sich

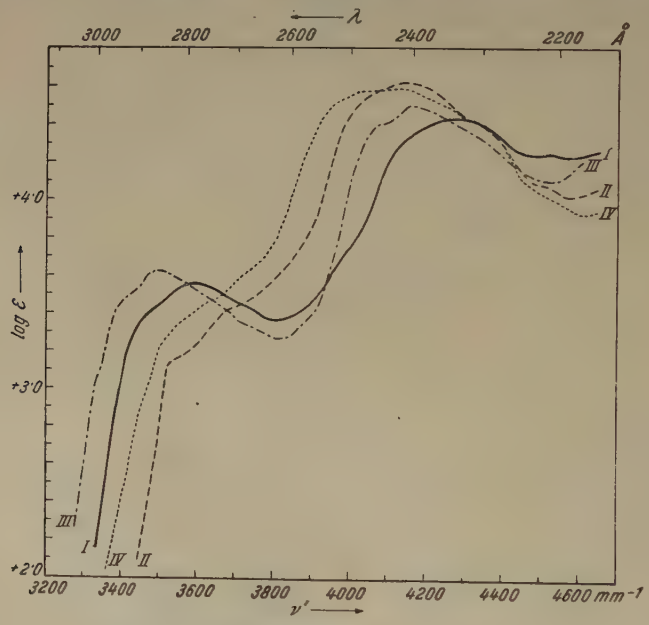


Abb. 3. I o-Toluylperoxyd
II p-Toluylperoxyd
III o-Toluylsäureanhydrid
IV p-Toluylsäureanhydrid
} in Benzin

auf wäßr. Lösungen; es zeigt sich aber, daß die spektrale Lage der Maxima in Paraffinkohlenwasserstofflösung dagegen nicht wesentlich verschoben ist. Die Extinktionshöhe ist in wäßr. Lösungen geringer. Als typisches Beispiel führen wir die Benzoesäure an, von der ja fast alle von uns untersuchten Stoffe abgeleitet sind. Die von *Doub* und *Vandenbelt* in wäßr. Lösung gemessenen Bandenmaxima liegen bei 2730 Å (3660 mm^{-1}) und $\varepsilon_{Max} = 970$ und bei 2300 Å (4348 mm^{-1}) und $\varepsilon_{Max} = 11600$; *Mohler* und *Polya*[11] finden für die Benzoesäure in Hexanlösung Bandenmaxima bei 2760 Å (3620 mm^{-1}) und $\varepsilon_{Max} = 1090$ und bei 2340 Å (4270 mm^{-1}) und $\varepsilon_{Max} = 20900$.

Vergleichen wir das Benzoylperoxyd mit dem Benzoesäureanhydrid, so sieht man, daß die Maxima des Anhydrids sowohl bei der Nebenbande

[11] *H. Mohler* und *J. Polya*, Helv. chim. Acta **20**, 96 (1937).

als auch bei der Hauptbande langwelliger liegen als die des Peroxyds, die Peroxydgruppe liefert also keine zusätzliche Absorption. Interessant ist die quantitative Übereinstimmung der Exktinktionskoeffizienten der beiden Bandenmaxima des Peroxyds mit der der Benzoesäure. Zum Vergleich mit der Benzoesäure muß der molare Extinktionskoeffizient des Peroxyds natürlich durch zwei dividiert werden. Die spektrale

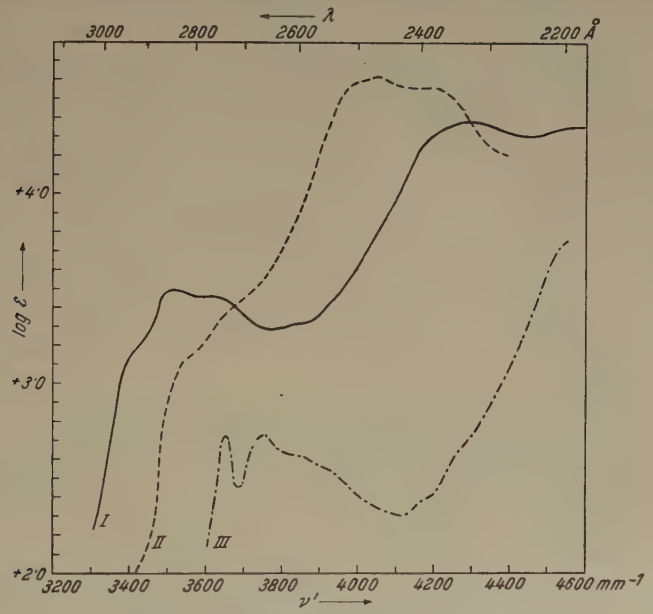
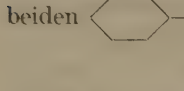


Abb. 4. I o-o'-Dichlorbenzoylperoxyd
II p-p'-Dichlorbenzoylperoxyd } in Benzin
III Tetralinhydroperoxyd

Wirksamkeit der —OC—O—O—CO-Gruppe bei der Substitution am Benzolkern stimmt sehr weitgehend mit der der Carboxylgruppe überein. Wir werden daher weiterhin die von *Doub* und *Vandenbelt* für die Carboxylgruppe gefundenen Gesetzmäßigkeiten heranziehen können. Um über das Absorptionsvermögen des Benzoylperoxyds bei kleineren Wellenzahlen Aufschluß zu erhalten, haben wir Messungen in Chloroformlösung ausgeführt (Abb. 2), da die Löslichkeit des Peroxyds in Chloroform bedeutend größer ist als in Benzin. Die Extinktion liegt im allgemeinen etwas höher als in Benzin, die Lage des Maximums der Nebenbande ist aber praktisch identisch; auch das Verhältnis zwischen Anhydrid und Peroxyd ist das gleiche, nur ist es vielleicht interessant, daß bei kleinen Schwingungszahlen ($< 3150\ mm^{-1}$) die Extinktion des Peroxyds höher liegt als die des Anhydrids.

Die Unterschiede in der Absorption beim Benzoesäureanhydrid und Benzoylperoxyd kann man vielleicht dadurch erklären, daß über das eine Sauerstoffatom des Anhydrids eine weitergehende Resonanz der beiden  —C-Gruppen möglich ist, als über die beiden Sauerstoff-

atome des Peroxyds. Durch eine solche Resonanz wird, wie es ja auch in anderen Fällen bekannt ist, der angeregte Zustand stärker stabilisiert als der Grundzustand und daher die Anregungsenergie erniedrigt.

Die gleiche Beziehung zwischen den Absorptionsspektren der Peroxyde und Anhydride bleibt auch bei Methylsubstitution (Abb. 3) erhalten. Bei den p-Toluylderivaten rückt allerdings die Nebenbande so weit in den Abfall der ersten Hauptbande, daß ihr Maximum nicht mehr erkennbar ist. p-Toluylsäure wurde von *Doub* und *Vandenbelt* in wäßr. 1 n-Salzsäure gemessen. Ihr Hauptmaximum ($\nu'_{Max} = 4145\ mm^{-1}$) stimmt in seiner spektralen Lage befriedigend mit dem hier gemessenen des p-Toluylperoxyds überein; die Extinktionshöhe ($\varepsilon_{Max} = 14400$) ist, ganz entsprechend den Verhältnissen bei der Benzoesäure, in wäßr. Lösung geringer.

Die Absorption der chlorsubstituierten Peroxyde (Abb. 4) verläuft im allgemeinen ganz ähnlich der der methylsubstituierten. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den von *Doub* und *Vandenbelt* in wäßr. 0,1 n-Salzsäure gemessenen Chlorbenzoesäuren befriedigend (p: $\nu'_{Max} = 4150\ mm^{-1}$, $\varepsilon_{Max} = 16300$; o: $\nu'_{Max} = 4360,\ 3570\ mm^{-1}$; $\varepsilon_{Max} = 5900,\ 870$).

Auch die Absorptionskurve des Cinnamoylperoxyds (Abb. 5) liegt allgemein bei größeren Schwingungszahlen als die des Zimtsäureanhydrids. Wir haben hier offenbar nur die erste Hauptbande gemessen und können daher nicht sagen, ob bei kleineren Schwingungszahlen auch die Nebenbande auftritt. Die Absorption der Zimtsäure wurde von *Campbell, Linden, Godshalk* und *Young*[12] in Äthylalkohol gemessen. Die Lage des Maximums der ersten Hauptbande ($\nu'_{Max} = 3550\ mm$, $\varepsilon_{Max} = 19930$) und des darauffolgenden Minimums zwischen erster und zweiter Hauptbande ($\nu'_{Min} = 4350\ mm$, $\varepsilon_{Min} = 1870$) stimmt befriedigend mit der des Cinnamoylperoxyds überein. Es erscheint allerdings zweifelhaft, ob die Unterschiede in der Extinktionshöhe nur auf das verschiedene Lösungsmittel zurückzuführen sind, vielleicht besteht hier doch ein entsprechender Unterschied zwischen Peroxyd und Säure.

Beim Tetralinhydroperoxyd (Abb. 4) erhielten wir in dem von uns untersuchten Spektralbereich vollständig nur die Nebenbande. Diese

---

[12] *W. Campbell, S. Linden, S. Godshalk* und *W. G. Young*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 880 (1947).

ist, in gleicher Weise wie beim Tetralin selbst, in zwei fast gleich hohe Teilbanden aufgelöst ($\nu'_{Max} = 3750\ mm^{-1}$, $\varepsilon_{Max} = 530$ und $\nu'_{Max} = 3650\ mm^{-1}$, $\varepsilon_{Max} = 518$). Es gelang uns nicht, das entsprechende Tetralol in spektraler Reinheit darzustellen; das bei der Reduktion des Tetralinhydroperoxyds erhaltene Produkt zeigte einen völlig anderen Kurvencharakter als das Tetralin und das entsprechende β-Tetralol[13], was wahrscheinlich durch schwer zu entfernendes Δ_1-Dihydronaphthalin

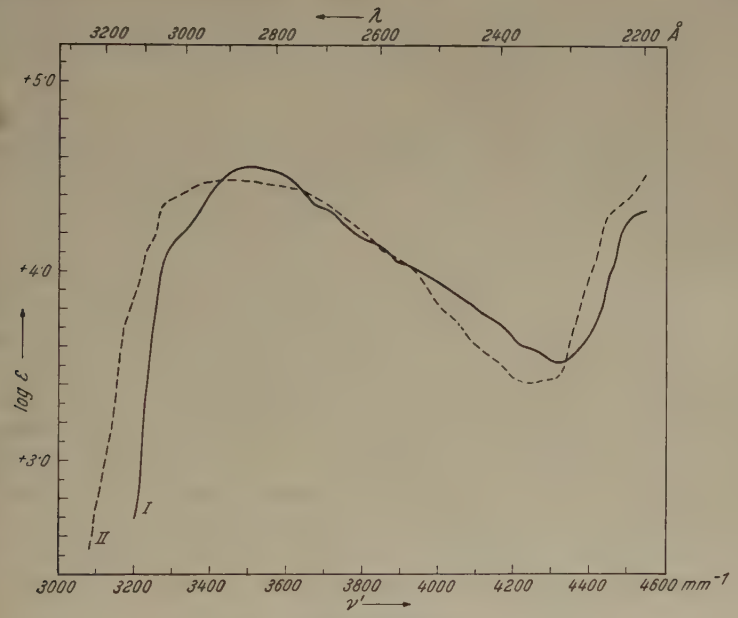


Abb. 5. I Cinnamoylperoxyd, II Zimtsäureanhydrid } in Benzin

verursacht sein dürfte. Der Vergleich des Tetralinhydroperoxydspektrums mit den bekannten Spektren von Tetralin und β-Tetralol in Hexanlösung zeigt aber, daß die Wellenzahlen der beiden Teilbanden bei allen drei Verbindungen vollkommen identisch sind. Die Extinktionskoeffizienten sind beim Tetralin etwa 1,43, beim β-Tetralol etwa 2,66mal so groß als beim Tetralinhydroperoxyd. Es kann also auch hier keine Rede von einer optischen Wirksamkeit der Peroxydgruppe sein.

Anders scheint die Sache bei nicht aromatischen Peroxyden zu liegen. Wir haben hier das Dekalinhydroperoxyd und das entsprechende 9-trans-Dekalol zu messen versucht. Allerdings liegt die Absorptionskurve bei so großen Schwingungszahlen, daß wir in unserem Lösungsmittel sie nicht mehr genau festlegen konnten. Es ist aber jedenfalls im Bereich

[13] *R. A. Morton* und *A. J. A. Gouveia*, J. chem. Soc. London **1934**, 916.

zwischen 4255 mm^{-1} und 4000 mm^{-1} die Absorption des Dekalinhydroperoxyds etwa 16mal so groß wie die des Dekalols. Die Extinktionskoeffizienten des Peroxyds liegen in diesem Gebiet zwischen 50 und 80. —

Zum Schluß wollen wir noch kurz auf die von *Doub* und *Vandenbelt* gefundenen Gesetzmäßigkeiten in der Lichtabsorption von Benzolderivaten zurückkommen. Diese Gesetzmäßigkeiten beziehen sich auf Benzoldisubstitutionsprodukte, die einen o-p-dirigierenden (elektronenabgebenden), z. B. CH_3, Cl, und einen m-dirigierenden (elektronenanziehenden), z. B. COOH, Substituenten enthalten; sie können also auf die von uns untersuchten Methyl- und Chlorsubstitutionsprodukte des Benzoylperoxyds angewendet werden. Von *Doub* und *Vandenbelt* wurde festgestellt, daß die Verschiebung der Banden in den Disubstitutionsprodukten gesetzmäßig von der aus den Absorptionsspektren der monosubstituierten Derivate abgeleiteten Wirksamkeit der einzelnen Gruppen abhängt. Die Verschiebung der Nebenbande ist auffälligerweise — in erster Näherung — unabhängig von der Stellung (o-, m- oder p-) der Substituenten, die der ersten Hauptbande stimmt bei den o- und m-Verbindungen überein, ist aber bei den p-Verbindungen größer. In Übereinstimmung mit diesen Gesetzmäßigkeiten steht unser schon erwähnter Befund, daß beim o-Toluyl- und beim o-o′-Dichlorbenzoylperoxyd das Maximum der Nebenbande gut meßbar ist, während es bei den entsprechenden p-Verbindungen in den Abfall der ersten Hauptbande fällt und daher in seiner spektralen Lage nicht bestimmt werden kann. Im Rahmen der Genauigkeit der von *Doub* und *Vandenbelt* aufgestellten Beziehungen besteht kein Unterschied zwischen der optischen Wirksamkeit der —OC—O—O—CO-Gruppe und der einfachen Carboxylgruppe.

Zusammenfassung.

Es wird die Ultraviolettabsorption (in Benzinlösung im Bereich bis ungefähr 2200 Å) von Benzoylperoxyd, o- und p-Toluylperoxyd, o-, o′- und p-, p′-Dichlorbenzoylperoxyd, Cinnamoylperoxyd, Tetralinhydroperoxyd, Benzoesäureanhydrid, o- und p-Toluylsäureanhydrid, Zimtsäureanhydrid gemessen.

In dem untersuchten Bereich liefert die —O—O-Gruppe praktisch keinen Beitrag zur Lichtabsorption.

Kinetik der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit. II[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 15. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die nunmehr mit I bezeichnete Arbeit[1] wurde seinerzeit von mir und meinen Mitarbeitern insbesondere aus dem Grunde in Angriff genommen, weil unsere vorausgegangenen Untersuchungen über die Kinetik der salpetrigen Säure in Aussicht stellten, die viel diskutierte Reaktion des Ammoniumnitritzerfalles zu klären und von hier aus dem wichtigen Problem der Kinetik der ersichtlicherweise hiermit eng verwandten Diazotierungsreaktion nahezukommen. Diese Erwartung ward vollends erfüllt: in drei aufeinanderfolgenden Arbeiten wurde der genannte Nitritzerfall[1], die „Diazotierung" von Glycin[2] und als Beispiel einer eigentlichen Diazotierung, auf aromatischem Gebiete, jene von Anilin[3], kinetisch untersucht. Diese Untersuchungen führten in der Tat zu übereinstimmender Gesetzmäßigkeit im Ablauf dieser in ihren Produkten sehr verschiedenen Reaktionen, wobei freilich diese Gesetzmäßigkeit in verschiedene Formen gekleidet werden konnte. Ich stelle diese Formen im folgenden zusammen; v sei die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung bzw. die der Diazotierung[4], RNH_2 das zu diazotierende Amin mit R = H (Ammoniak), CH_2COOH (Glycin), C_6H_5 (Anilin):

$$\begin{aligned} v &= \text{prop. } [RNH_3^+]\,[NO_2^-]\,[HNO_2] \\ &= \text{prop.}' \,[RNH_3NO_2]\,[HNO_2] \\ &= \text{prop.}'' \,\frac{[RNH_3^+]\,[HNO_2]^2}{[H^+]} \\ &= \text{prop.}''' \,[RNH_2]\,[HNO_2]^2. \end{aligned}$$

---

[1] Als I wolle die Arbeit gleichen Titels von *E. Abel, H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., *Bodenstein*-Festband, S. 509 (1931), betrachtet werden.

[2] *E. Abel, H. Schmid* und *W. Sidon*, Zur Kinetik der Diazotierung. I. (Aliphatische Reihe). Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933).

[3] *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — Siehe auch *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936).

[4] Der Fall der Gegenwart von Cl^-- und Br^--Ionen [*H. Schmid* und *G. Muhr*, l. c.; *H. Schmid* und *V. Schubert*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937)] wird hier nicht diskutiert.

So erfreulich es nun war, solcherart unsere Voraussicht bestätigt zu sehen, der Mechanismus, den die gefundene Gesetzmäßigkeit offenbaren sollte, erschien uns mehrdeutig. Wollte man die Annahme einer trimolaren Reaktion vermeiden, so mußte Zuflucht genommen werden zu bimolarer Reaktion zwischen undissoziiertem Nitrit und Salpetrigsäure, eine Voraussetzung, die naheliegenderweise gleichfalls wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Und welcher Schreibweise auch der Vorzug gegeben werden sollte, der Mechanismus dieser Umsetzungen schien damals (1931) über eine Zwischenverbindung zu führen[5], an der drei Stickstoffatome beteiligt wären.

Heute nun halte ich es für kaum zweifelhaft, daß Salpetrigsäure nur dort unmittelbar in den geschwindigkeitbestimmenden Oxydationsschritt monomolar eintritt, wie dies die beiden erstgenannten Formulierungen beinhalten, wo es über $HNO_2 \rightleftarrows NO \cdot OH \rightleftarrows NO^+ + OH^-$; $NO^+ + e \rightarrow NO$[6] zu Stickoxydentwicklung kommt. Von diesen Fällen abgesehen, ist, wie die Erfahrung zeigt, Salpetrigsäure als solche nicht Komponente des Oxydationsschrittes, vielmehr schafft sie in bimolarer, dem Oxydationsschritt vorgelagerter Reaktion erst jenes „Bruchstück", das die unmittelbare Oxydation besorgt. Der Frage nach der Natur dieses Oxydans im engeren Sinne, auf dem hier in Rede stehenden Gebiete, gilt die vorliegende kurze Notiz.

Es handelt sich somit um die Frage, ob die vorgeschaltete HNO_2-Reaktion

$$2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O \qquad (1)$$

oder

$$2\,HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O \qquad (2)$$

sei, eine Frage keineswegs formalen Inhalts; denn in letzterem Falle kann, soweit ich sehe, von den beiden „Bruchstücken" des Salpetrigsäureanhydrids nur NO_2 als Oxydans fungieren, nicht aber auch (oder nur) NO, das in solcher Funktion über $NO + e \rightarrow NO^- \rightarrow HNO \rightarrow H_2N_2O_2$ zu N_2O führen würde; da nun aber weder Stickoxydul noch Stickoxyd entwickelt wird, kann NO wohl kaum anders als über $NO \rightarrow \overset{+}{N}O + e$; $NO^+ + OH^- \rightleftarrows NO \cdot OH \rightleftarrows HNO_2$ zu Salpetrigsäure rückoxydiert werden; dies aber involviert einen Mechanismus, der von dem über N_2O_3 laufenden wesentlich verschieden sein muß.

Dieser letztere wird von *M. J. S. Dewar* in seinem kürzlich erschienenen Buche „The Electronic Theory of Organic Chemistry"[7] angenommen; der Autor formuliert in Verfolg unserer erwähnten Arbeiten, insbesondere

[5] Siehe etwa auch *J. C. Earl* und *N. F. Hall*, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **66**, 157, 453 (1935). — *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, ebenda **70**, 322 (1936).

[6] Siehe z. B. *E. Abel*, Helv. chim. Acta: im Erscheinen.

[7] Oxford: The Clarendon Press, 1949, S. 181.

jener von *H. Schmid* und *G. Muhr*[3] den Mechanismus der Diazotierung von Anilin in nachfolgender Weise:

$$C_6H_5NH_2 + \underset{\underset{\uparrow}{\llcorner\!\!\lrcorner}}{N} - \underset{\underset{\uparrow}{\llcorner\!\!\lrcorner}}{ONO} \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_2 - N = O + NO_2^-$$
$$\rightarrow C_6H_5 \cdot N_2^+ + H_2O + NO_2^-,$$

eine Formulierung, die, auf den einfachsten Fall der „Diazotierung", den Ammoniumnitritzerfall, übertragen, für diesen den Mechanismus ergeben würde:

$$2\,HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O \qquad (1)$$
$$NH_4NO_2 \rightarrow NH_3 + HNO_2$$
$$NH_3 + N_2O_3 \rightarrow \overset{+}{H}NH_2 - N = O + NO_2^-$$
$$\rightarrow HN_2^+ + H_2O + NO_2^-$$
$$\rightarrow N_2 + H_2O + HNO_2$$
$$\overline{NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O,}$$

den man wohl kaum als sehr einleuchtend bezeichnen kann. Dazu kommt, daß N_2O_3 wohl nur dort Oxydans sein dürfte, wo es sich im Sinne der schematischen Zerlegung $N_2O_3 \rightarrow 2\,NO + O$ um O-Anlagerung handelt, wie dies z. B. bei Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetrigsäure[8] der Fall ist.

Nimmt man nun aber als vorgelagerte Reaktion nicht (1), sondern (2) an und berücksichtigt man neben dem oben Gesagten unseren Befund, daß der Zerfall von Ammoniumnitrit vom vorgelegten NO-Druck unabhängig ist, so gelangt man zu nachstehendem Mechanismus:

K_1; $NH_4NO_2 \rightarrow NH_3 + HNO_2$

K_2; $2\,HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O \qquad (2)$

K_3; $NH_3 + NO_2 \rightarrow HN \cdot NO + H_2O$

k; $HN \cdot NO + NO \rightarrow HN \cdot NO^- + NO^+$ [9]

$$\overline{HN \cdot NO^- + H^+ \rightarrow HN \cdot NOH}$$
$$HN \cdot NOH \rightarrow N_2 + H_2O$$
$$NO^+ + OH^- \rightarrow HNO_2$$
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$
$$\overline{NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O,}$$

[8] *E. Abel, H. Schmid* und *J. Weiß*, Z. physik. Chem., Abt. A 147, 69 (1930).

[9] Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

dessen geschwindigkeitbestimmender Schritt die vierte — electron transfer — Stufe wäre, während sich die Umsetzungen längs der vorausgehenden drei Stufen unmeßbar schnell und praktisch im Gleichgewicht vollziehen dürften. Diese Annahmen führen zu der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\begin{aligned} v = \frac{d(N_2)}{dt} &= k[HN \cdot NO][NO] \\ &= k\,K_3\,[NH_3]\,[NO_2]\,[NO] \\ &= k\,K_3\,K_2\,[NH_3]\,[HNO_2]^2, \end{aligned}$$

wobei $k\,K_3\,K_2$ dem oben angeschriebenen prop.''' entspricht.

Im Rahmen eines solchen Mechanismus wäre die geschwindigkeitbestimmende Stufe bei „Diazotierung" von Glycin

$$HO_2C \cdot CH_2N \cdot NO + NO \rightarrow HO_2C \cdot CH_2N \cdot NO^- + NO^+,$$

jene bei eigentlicher Diazotierung[10], etwa von Anilin,

$$C_6H_5N \cdot NO + NO \rightarrow C_6H_5N \cdot NO^- + NO^+;$$

auch scheint mir, daß eine gleichartige Stufenfolge das wohlbekannte Doppel der Hydrazinreaktionen:

$$H_2N \cdot NH_2 + HNO_2 \begin{cases} \nearrow\ NH_3 + N_2O + H_2O \\ \searrow\ N_3H + 2H_2O \end{cases}$$

deuten könnte, das durch die Lage der negativen Ladung in $(H_2N \cdot N \cdot NO + e)$ bedingt wäre.

Zusammenfassung.

Der Mechanismus des seinerzeit von mir und meinen Mitarbeitern untersuchten Ammoniumnitritzerfalles wird erneut diskutiert; im Hinblick auf den bekannten Parallelismus zwischen letzterem und der Diazotierungsreaktion wird auch diese in die Diskussion fallweise miteinbezogen.

[10] Sollte der Diazotierungsreaktion in der Tat ein allgemeiner, unspezifischer Mechanismus zukommen, so braucht naheliegenderweise Gleiches nicht für die diesem Mechanismus zugeordnete Kinetik zu gelten, die im Rahmen des gleichen Mechanismus spezifisch sein kann.

Basische Alkalisulfate.

Von

F. Windmaisser und **F. Stöckl.**

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Basische Alkalisulfate bzw. -selenate, also Salze, die mehr als 1 Äquivalent Alkali auf 1 Äquiv. H_2SO_4 oder H_2SeO_4 enthalten, scheinen bisher noch nicht dargestellt worden zu sein. Jedenfalls bezweifeln *Zintl* und *Morawitz*[1], die ihre eigenen Versuche zur Darstellung von Natrium-ortho-sulfaten und -selenaten anders deuten, die diesbezüglichen Angaben von *H. Feuchter*[2].

Aus der großen Stabilität der normalen Sulfate läßt sich folgern, daß der Versuch, die Koordinationszahl des Schwefels im Sulfatkomplex über die Zahl 4 hinaus zu erhöhen, voraussichtlich nur wenig beständige Verbindungen ergeben wird.

In den folgenden Arbeiten wird nun unter bestimmten Bedingungen die Bildung basischer Alkalisulfate von sehr geringer Beständigkeit aus den Komponenten Natriumsulfat und Natronlauge äußerst wahrscheinlich gemacht.

Um diese Bedingungen zu ermitteln, wurden verschieden konzentrierte Lösungen von Glaubersalz und Ätznatron bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht. Eine exakte Übersicht über das Verhalten dieser beiden Verbindungen in wäßriger Lösung erhält man durch Darstellung der *Löslichkeitsisothermen* des Systems Natriumsulfat—Natronlauge—Wasser.

Das System Na_2SO_4—NaOH—H_2O.

Die 25°-Isotherme dieses Systems ist bereits von *D'Ans* und *Schreiner*[3] untersucht worden. Hiernach treten bei dieser Temperatur Anzeichen

[1] *E. Zintl* und *N. Morawitz*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 372, insbes. 377/78 (1938).

[2] *H. Feuchter*, Chemiker-Ztg. **38**, 273 (1914).

[3] Z. anorg. allg. Chem. **67**, 437 (1910).

einer Komplexbildung nicht auf. Aber gerade von dem Kurventeil, innerhalb dessen eine Komplexbildung zu erwarten ist, sind nur drei Punkte angegeben, so daß eine neuerliche Bestimmung dieser Kurve notwendig erschien, die tatsächlich zu wesentlich anderen Werten führte.

Um zu ermitteln, ob ein Temperaturintervall gefunden werden kann, in welchem im System Na_2SO_4—NaOH—Wasser ein basisches Salz als feste Phase auftritt, wurde dieses System bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Das wasserfreie Natriumsulfat zeigt keine Neigung zur Bildung eines basischen Salzes. Es genügt daher, die Isothermen bis zur Existenzgrenze des Glaubersalzes (32°) zu verfolgen. Die Isothermen wurden bei 0°, 10°, 18°, 25° und 30° C ausgeführt.

Zur Bestimmung der einzelnen Isothermenpunkte geht man bei der jeweiligen Versuchstemperatur von einer gesättigten Glaubersalzlösung aus und fügt steigende Mengen NaOH zu, bis man schließlich zu einer gesättigten NaOH-Lösung gelangt. — Die Versuchslösungen wurden in Jenaer Schliffeprouvetten bis zur Erreichung des Lösungsgleichgewichtes in einem auf 0,1° C genau eingestellten Wasserthermostaten zirka 10 Stdn. lang geschüttelt. Nachher wurden die Lösung wie auch der Bodenkörper analysiert und der Gehalt an NaOH, Na_2SO_4 bzw. Kristallwasser festgestellt. Zur Probeentnahme diente eine Pipette, an deren Spitze als Filtervorrichtung ein kleiner, halbkugeliger Glasansatz mit angeschmolzenem Sinterplättchen angebracht war. — Zur Herstellung einer karbonatfreien Natronlauge wurde reinstes NaOH *e Natrio* in ausgekochtem dest. H_2O gelöst (100 g NaOH auf 90 g H_2O). Das ausgeschiedene Natriumkarbonat wird durch ein Porzellansinter abfiltriert. Die Natronlauge wurde immer frisch bereitet. — Die Analyse des Bodenkörpers ist notwendig, um sicherzustellen, ob sich eine neue Verbindung oder ein anderes Hydrat gebildet hat. Der Bodenkörper wurde

Tabelle 1. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser. Isotherme bei 0° C.

Nr.	Gewichtsprozent Na_2SO_4	Gewichtsprozent NaOH	Bodenkörper
1	4,40	—	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	3,30	1,20	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	1,80	5,13	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	1,50	8,52	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	1,60	13,93	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	1,72	15,72	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	3,40	20,90	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	4,22	21,71	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
9	4,68	22,04	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	4,89	22,12	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SO_4$
11	4,11	22,51	Na_2SO_4
12	2,76	24,50	Na_2SO_4
13	0,67	30,56	Na_2SO_4
14	0,20	41,14	Na_2SO_4
15	0,20	48,30	$Na_2SO_4 + NaOH \cdot H_2O$
16	—	49,07	$NaOH \cdot H_2O$

Tabelle 2. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser. Isotherme bei 10° C.

Nr.	Gewichtsprozent Na_2SO_4	Gewichtsprozent NaOH	Bodenkörper
1	8,38	—	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	7,28	1,00	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	6,00	2,44	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	5,37	3,50	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	4,49	6,09	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	4,01	9,10	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	3,96	11,78	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	4,34	14,40	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
9	5,32	16,81	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	6,93	18,10	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
11	7,59	18,22	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SO_4$
12	6,78	18,88	Na_2SO_4
13	6,19	19,70	Na_2SO_4
14	5,87	20,00	Na_2SO_4
15	3,50	23,06	Na_2SO_4
16	2,44	25,37	Na_2SO_4
17	1,14	28,33	Na_2SO_4
18	0,49	31,85	Na_2SO_4
19	0,32	34,40	Na_2SO_4
20	0,24	49,30	$Na_2SO_4 + NaOH \cdot H_2O$
21	—	51,50	$NaOH \cdot H_2O$

Tabelle 3. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser. Isotherme bei 18° C.

Nr.	Gewichtsprozent Na_2SO_4	Gewichtsprozent NaOH	Bodenkörper
1	14,04	—	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	11,91	2,23	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	10,58	3,56	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	10,22	4,48	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	9,50	6,43	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	9,24	7,66	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	9,00	8,57	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	9,00	9,17	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
9	9,50	11,67	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	11,60	13,97	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SO_4$
11	6,79	18,30	Na_2SO_4
12	3,93	21,89	Na_2SO_4
13	1,15	30,52	Na_2SO_4
14	0,22	37,31	Na_2SO_4
15	0,19	42,36	Na_2SO_4
16	0,18	45,45	Na_2SO_4
17	0,19	51,27	$Na_2SO_4 + NaOH \cdot H_2O$
18	—	51,43	$NaOH \cdot H_2O$

Tabelle 4. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser. Isotherme bei 25° C.

Nr.	Gewichtsprozent Na_2SO_4	Gewichtsprozent NaOH	Bodenkörper
1	21,48	—	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	20,42	1,00	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	18,61	3,68	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	17,86	5,83	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	17,86	7,79	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	18,49	8,60	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
7	18,61	8,92	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
8	18,69	8,90	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SO_4$
9	18,40	9,03	Na_2SO_4
10	17,88	9,46	Na_2SO_4
11	15,22	11,42	Na_2SO_4
12	11,05	14,36	Na_2SO_4
13	7,90	17,23	Na_2SO_4
14	2,96	23,80	Na_2SO_4
15	0,70	31,17	Na_2SO_4
16	0,22	43,50	Na_2SO_4
17	0,24	51,16	$Na_2SO_4 + NaOH \cdot H_2O$
18	—	51,95	$NaOH \cdot H_2O$

Tabelle 5. System Natriumsulfat—Natriumhydroxyd—Wasser. Isotherme bei 30° C.

Nr.	Gewichtsprozent Na_2SO_4	Gewichtsprozent NaOH	Bodenkörper
1	29,41	—	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
2	28,52	1,40	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
3	28,37	1,57	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
4	28,17	2,27	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
5	28,21	2,50	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
6	28,25	2,92	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + Na_2SO_4$
7	28,21	2,93	Na_2SO_4
8	27,83	3,09	Na_2SO_4
9	26,69	3,70	Na_2SO_4
10	24,42	5,10	Na_2SO_4
11	18,75	8,61	Na_2SO_4
12	7,96	17,00	Na_2SO_4
13	4,62	21,20	Na_2SO_4
14	0,30	38,82	Na_2SO_4
15	0,26	45,00	$Na_2SO_4 + NaOH \cdot H_2O$
16	—	53,52	$NaOH \cdot H_2O$

Tabelle 6. Herabsetzung der Umwandlungstemperatur (U. T.) von Glaubersalz durch NaOH.

Gewichtsprozent NaOH ..	0	2,92	8,90	13,97	18,22	22,12
U. T. (° C)	32,4	30	25	18	10	0

zwischen Filterpapier sorgfältig abgepreßt und eine gewogene Menge bei 105° C getrocknet. In einer zweiten Probe wurde $SO_4^=$ mit $BaCl_2$ gefällt und etwa vorhandenes NaOH mit Salzsäure titriert. Es konnten nur sehr geringe Mengen NaOH festgestellt werden, die von anhaftender Lösung herrührten. —

Außer wasserfreiem Sulfat, Dekahydrat und $NaOH \cdot H_2O$ konnte *keine andere feste Phase* nachgewiesen werden.

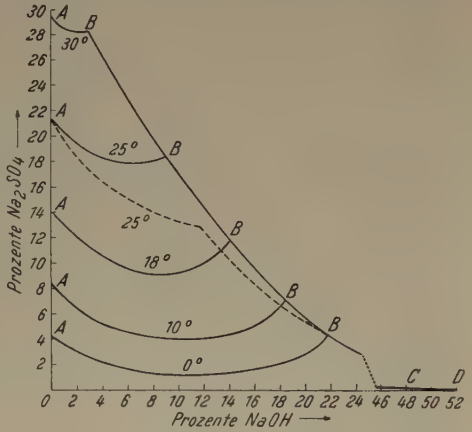


Abb. 1. *Löslichkeitsisothermen von Na_2SO_4 in NaOH-Lösungen* (- - - Messungen von *D'Ans-Schreiner* bei 25°). Statt der nur wenig verschiedenen Äste rechts von B ist schematisch nur *eine* Linie gezogen. Der eingezeichnete Punkt C gilt für 0°; Zahlenwerte für alle Temperaturen enthalten die Tabellen 1—5.

Die Ergebnisse der sehr dicht gehäuften Analysen sind im Auszug in den Tabellen 1 bis 5 zusammengefaßt; die Isothermen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt, wobei der rechte Ast von *B* ab nur schematisch wiedergegeben ist. Insgesamt besteht jede Isotherme aus drei Kurvenstücken. Die Punkte *A* sind die gesättigten Lösungen von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$. Das Teilstück *A—B* entspricht an Glaubersalz gesättigten Lösungen, die steigende Mengen NaOH enthalten. *B* ist der Umwandlungspunkt: Dekahydrat in wasserfreies Salz; hier enthält der Bodenkörper sowohl Dekahydrat als auch wasserfreies Salz, das System ist invariant. Beim Zufügen weiterer NaOH-Mengen verschwindet das Dekahydrat und es resultiert das Kurvenstück *BC*, der Existenzbereich von wasserfreiem Natriumsulfat. In *C* ist die Lösung an Na_2SO_4 und NaOH gesättigt. *CD* entspricht Lösungen mit $NaOH \cdot H_2O$ als Bodenkörper.

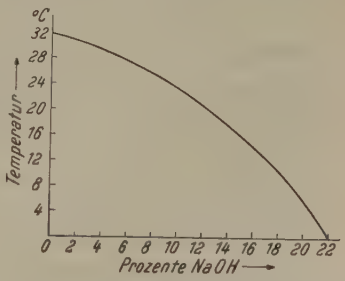


Abb. 2. Senkung der Umwandlungstemperatur: $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4$ in NaOH-Lösungen.

Aus den vorliegenden Kurven geht hervor, daß der Umwandlungspunkt: Glaubersalz wasserfreies Sulfat durch die Zugabe von NaOH ziemlich beträchtlich herabgesetzt wird, wie es Abb. 2 und Tabelle 6 veranschaulichen. —

Merkwürdig und auffallend jedoch ist die *beträchtliche Löslichkeitserhöhung* des $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ längs des Kurvenstückes *AB*. Seine Ausdehnung und die Löslichkeitserhöhung von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ ist

um so größer, je niedriger die Temperatur ist. Während wir bei 25° — im Gegensatz zu *D'Ans* und *Schreiner*[3] — noch eine Löslichkeitserhöhung finden, ist bei 30° eine solche nicht mehr festzustellen. —

Gibt man zu einer gesättigten Lösung von Glaubersalz steigende Mengen NaOH, so wäre nach dem Massenwirkungsgesetz eine dauernde Löslichkeitsabnahme des Dekahydrats zu erwarten, die von uns nur für den von *A* ausgehenden Anfangsteil der Kurve gefunden wurde. Die Löslichkeit von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ fällt nur bis zu einem Minimum und steigt dann mit zunehmendem NaOH wieder an, ohne daß sich in diesem Kurventeil ein Knick feststellen läßt. Die Analyse des Bodenkörpers zeigt demgemäß, daß er nach wie vor reines $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ ist.

Zur Erklärung der Löslichkeitserhöhung kann entweder angenommen werden, daß die mittlere Aktivität der Bestandteile des Bodenkörpers erniedrigt wird, etwa durch die elektrischen Felder der Ionen entsprechend der Theorie von *Debye* und *Hückel*; oder daß sich in Lösung Komplexverbindungen zwischen den Bestandteilen von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ und NaOH bilden.

Zur Entscheidung zwischen den beiden Annahmen könnte man versuchen, ähnliche Systeme zum Vergleich heranzuziehen, und zwar:

a) Systeme, die zwar $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, aber eine andere leicht lösliche 1—1wertige Na-verbindung enthalten, die nicht zur Komplexbildung neigt, z. B. $NaClO_3$, $NaClO_4$.

b) Systeme, die zwar NaOH, aber statt Glaubersalz ein anderes ähnlich gebautes Salz der 6. Gruppe enthalten, z. B. Na_2SeO_4.

Wären — wie es bei erweiterter Gültigkeit der für *verdünnte* Ionenlösungen gültigen Theorie von *Debye* und *Hückel* sein könnte — auch noch in diesen konzentrierten Lösungen die Ionenaktivitätskoeffizienten praktisch nur von den Wertigkeiten der Ionen bestimmt, so sollten alle unter a und b genannten analogen Systeme ähnliche Löslichkeitsisothermen zeigen, wie die von uns für $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$—NaOH gefundenen. In diesem Falle wäre man berechtigt, den Verlauf unserer Löslichkeitsisothermen einfach als den für alle diese ähnlichen Salzpaare gemeinsamen Typus anzusehen. Hierzu ist aber zu sagen, daß in derart konzentrierten Ionenlösungen die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Bodenkörper bestimmt schon sehr bedeutende individuelle Unterschiede aufweisen, die von den verschiedenen individuellen Eigenschaften *aller* anwesenden Ionen erheblich mitbestimmt sein werden. Außerdem ist bei Anwendung der Aktivitätstheorie auf die Löslichkeitserhöhung von Hydraten nicht zu vergessen, daß für den mittleren Aktivitätskoeffizienten eines solchen Bodenkörpers die Einzelkoeffizienten *aller* seiner Bestandteile, das heißt längs des Astes *A B* also die drei im Produkt:

$$f^2_{Na^+} \cdot f_{SO_4^=} \cdot (f_{H_2O})^{10}$$

enthaltenen Koeffizienten maßgebend sind. Nur für die ersten beiden Koeffizienten könnte aber eine elektrostatische Theorie überhaupt etwas aussagen. Der letzte Koeffizient ist an sich zwar aus dem Sättigungsdruck p über der Lösung zugänglich, da $a_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot p/p_0$, worin p_0 der Dampfdruck des *reinen* Wassers, x sein Molenbruch in der Lösung ist. Der Vergleich mit anderen Salzen bzw. Bodenkörpern wird aber durch das letzte Glied noch wesentlich erschwert.

Angesichts dieser Verhältnisse soll in erster Linie die zweite Alternative einer Erklärung der Löslichkeitserhöhung diskutiert werden, zumal diese Annahme durch weitere Untersuchungen verhältnismäßig leicht geprüft bzw. gestützt werden kann.

Bei einer Bildung von Komplexverbindungen zwischen Glaubersalz und NaOH bzw. zwischen den Ionen $SO_4^=$ und OH^- ist die Löslichkeitserhöhung ohne weiteres erklärlich. Sie ist auch noch zu erwarten, wenn man den Schwefel durch ein möglichst ähnliches anderes Element der 6. Gruppe ersetzt, dagegen nicht mehr, wenn man statt OH^- ein anderes, nicht zur Komplexbildung neigendes Anion (ClO_3^-, ClO_4^-) nimmt. Es wird sich später zeigen daß diese Erwartungen sich auch bestätigen und die Annahme der Bildung einer komplexen Anlagerungsverbindung rechtfertigen.

Eine Stütze findet diese Annahme auch in den Arbeiten von *R. Funk*[4], der aus den Hydraten des Na_2CrO_4 durch Einwirkung von NaOH ein basisches Salz der Zusammensetzung $Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O$ erhalten hat, das nur unter 50° C beständig ist. Die gleiche Verbindung wird erhalten durch Eintragen von festem CrO_3 in konzentrierte Natronlauge. *Mylius* und *Funk*[5] haben dieses basische Chromat als Additionsverbindung von NaOH an $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$ aufgefaßt. *Schreinemakers*[6] hat die Reaktion zwischen CrO_3, Na_2O und H_2O genauer studiert und die Isotherme bei 30° C beschrieben, wobei ebenfalls ein basisches Chromat, und zwar der Formel $Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O$ gefunden wurde. Da die Koordinationszahl 5 sehr unwahrscheinlich ist, wird man diesem Salz vorläufig wohl zweckmäßiger die Formel $Na_4[CrO_5 \cdot H_2O] \cdot 12\,H_2O$ mit der Koordinationszahl 6 zuschreiben.

Nun sind Na_2SO_4 und Na_2CrO_4 nicht nur einander chemisch vielfach ähnlich, sondern sie sind auch *isomorph*. Einem komplexen basischen Natriumsulfat wird man daher vorläufig am ehesten die analoge Formel $Na_4[SO_5(H_2O)] \cdot x\,H_2O$ oder auch $Na_4[SO_4(OH)_2] \cdot x\,H_2O$ zuschreiben. Dafür, daß Schwefel(VI) in seinen Sauerstoffverbindungen neben der Koordinationszahl 4 auch noch die Zahl 6 haben kann, gibt auch die Existenz

---

[4] *R. Funk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3686 (1900).

[5] *F. Mylius* und *R. Funk*, Wissensch. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanst. **III**. 449 (1900).

[6] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **55**, 71 (1906).

eines Schwefelsäure-dihydrats $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ einen Hinweis; allerdings ist diese Verbindung sehr wenig beständig. Auch die von uns angenommene Verbindung $Na_4[SO_5(H_2O)] \,.\, x\,H_2O$ ist offenbar nur wenig beständig, denn bisher ist ihre Darstellung als Reinstoff in fester Form nicht gelungen. Sie wird auch nur unterhalb 30° C beständig sein können, da die 30°-Isotherme keine Löslichkeitserhöhung des Natriumsulfats mehr anzeigt. —

Um die Annahme der Existenz eines höher basischen Sulfatkomplexes weiter zu erhärten, wird in weiteren Arbeiten über den Vergleich mit den oben erwähnten ähnlichen Systemen sowie über den Versuch, die vermutete Verbindung in fester Form zu isolieren, berichtet werden.

Über die Margulessche Lösung der Gleichung von Duhem II[1].

(Ergebnisse an beschränkt mischbaren binären Systemen.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und **F. Kohler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Nov. 1949.)

Mit Hilfe der *zwei*gliedrigen Entwicklung für die Partialdrucke p_1 und p_2 nach *M. Margules*:

$$p_1/p_{1,0} = x_1 \cdot e^{\alpha_2/_2\, x_2^2 + \alpha_3/_3\, x_2^3}\,;\quad p_2/p_{2,0} = x_2 \cdot e^{\frac{(\alpha_2+\alpha_3)}{2} x_1^2 - \alpha_3/_3 x_1^3} \qquad (1\,a,\ 1\,b)$$

wird die freie Mischungsenthalpie einer binären Mischung:

$$\Delta G_{ber} = x_1\, RTln\,(p_1/p_{1,0}) + x_2\, RTln\,(p_2/p_{2,0}) \qquad (2)$$

eine Funktion der x_i und der zwei Konstanten α_2 und α_3.

Die *drei*gliedrige Entwicklung nach *M. Margules* (*O. Redlich* und *A. T. Kister*) sowie andere Lösungsansätze (*J. v. Laar*[2]; *G. Scatchard* und *W. J. Hamer*[3]) werden hier zunächst nicht diskutiert.

Im folgenden werden wir experimentelle Ergebnisse an *Systemen mit Mischungslücke* mitteilen, da nach älteren Überlegungen von *L. Ebert*[4] die α_2- und α_3-Werte einer *zwei*gliedrigen *Margules*-Entwicklung in diesen Fällen *unabhängig* von Dampfdruckmessungen aus dem isothermen Zustandsdiagramm, das heißt aus den Sättigungskonzentrationen zugänglich sind. Die beschränkte Mischbarkeit bedingt in dieser Systemklasse verständlicherweise große Abweichungen vom idealen Verhalten bezüglich der Partial- und Totaldampfdruckkurven, der Mischungswärmen, deren Temperaturabhängigkeit usw.

---

[1] Arbeit I: *L. Ebert, H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. **80**, 731 (1949) (Kurzmitteilung). Dort gegebene Zitate werden hier nicht nochmals wiederholt.

[2] Z. physik. Chem. **72**, 723 (1910).

[3] J. Amer. chem. Soc. **57**, 1805 (1935).

[4] Arbeit I, Abschn. II.

Die Anwendung des *zwei*gliedrigen Ansatzes nach *M. Margules* wurde an drei von uns selbst gemessenen und an zwei von anderen Autoren gemessenen, binären beschränkt mischbaren Systemen geprüft. Die Ergebnisse werden hier in der gleichen Reihenfolge mitgeteilt, in der sie in der Arbeit I, Abschn. III geordnet sind.

1. Vergleich der gemessenen Mischungswärmen mit den nach *L. Ebert* aus der Mischungslücke und ihrer Temperaturabhängigkeit berechneten Werten.

a) Anilin—Cyclohexan (eigene Messungen).

Die Sättigungskonzentrationen sind in Arbeit I, Abschn. III/1 mitgeteilt[5]. Die hieraus für $x_A = 0{,}900$ und alle Temperaturen von 5° bis 25° C berechneten α-Werte finden sich in Tabelle 1, Spalten 2 und 3. Mit Gl. (1) und (2) werden die ΔG-Werte (Tabelle 1, Sp. 4) berechnet. Hieraus folgen: $\Delta S_{\text{ber}} = -\partial \Delta G_{\text{ber}}/\partial T$ (Sp. 5 und 6) und $\Delta H_{\text{ber}} = \Delta G_{\text{ber}} + T\Delta S_{\text{ber}}$ (Sp. 7 und 8). Sp. 5 und 7 gelten für je 5° Temperaturdifferenz; Sp. 6 und 8 für die Differenz der beiden Grenztemperaturen.

Man überzeugt sich leicht, daß diese ΔH_{ber}-Werte identisch sind mit den nach Gl. (5), Arbeit I, berechneten Werten. Wir geben die aus den jeweils kleinsten Temperaturintervallen ermittelten ΔH_{ber}, sowie den Mittelwert über das ganze Temperaturgebiet an.

$\Delta H_{\text{exp}}{}^{25}$ und $c_p{}^{25}$ wurden im homogenen Gebiet gemessen. $\Delta C_p{}^{25}$ ist für $x_A = 0{,}900$ gleich $-0{,}4$ cal/Grad. Die Sp. 9 ist hiermit nach der *Kirchhoff*schen Gleichung berechnet.

Tabelle 1. Vergleich von ΔH_{ber} mit ΔH_{exp} beim System Anilin—Cyclohexan für $x_A = 0{,}900$ zwischen 5° und 25° C.

Temperatur °C	α_2	α_3	ΔG_{ber}	ΔS_{ber}	ΔS_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{exp}
25,0	2,77	3,23	—87,4			—	—	+ 184
22,5	—	—	—82,1	1,98		+ 504	—	+ 185
20,0	3,05	3,36	—77,5			—	—	—
17,5	—	—	—72,6	1,84		+ 462	—	+ 187
15,0	3,15	3,76	—68,3		1,53	—	+ 371	+ 188
12,5	—	—	—64,7	1,34		+ 318	—	+ 189
10,0	3,28	4,11	—61,6			—	—	—
7,5	—	—	—58,8	0,94		+ 205	—	+ 191
5,0	3,22	4,68	—56,9			—	—	—

Bei der Konzentration $x_A = 0{,}900$ könnte also Übereinstimmung zwischen ΔH_{ber} und ΔH_{exp} nur bei noch tieferen Temperaturen als 7,5° C

[5] Vgl. die Berichtigung Mh. Chem. **81**, 462 (1950)!

eintreten, das heißt bei Temperaturen, wo ΔH_{ber} wegen der sehr geringen Sättigungskonzentrationen schon recht unsicher wird. Bei 25° C, wo die x-Werte durchaus sicher bekannt sind, ist die berechnete Mischungswärme ein *Mehrfaches* der experimentellen.

b) Anilin—n-Hexan.

Für dieses System wurden sämtliche für unsere Arbeit maßgebenden Größen von den gleichen Autoren[6] gemessen. Die Auswertung erfolgt wie unter a.

Tabelle 2. Vergleich von ΔH_{ber} und ΔH_{exp} beim System Anilin—n-Hexan für $x_A = 0{,}916$ zwischen 20° und 50° C.

Temperatur °C	α_2	α_3	ΔG_{ber}	ΔS_{ber}	ΔS_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{exp}
50	4,54	0,09	—72,0			—	—	—
45	—	—	—65,3	1,27		+ 339	—	—
40	4,90	0,32	—59,3			—	—	[52,7]
35	—	—	—54,2	0,93	0,94	+ 232	+ 235	—
30	4,93	1,06	—50,0			—	—	—
25	—	—	—46,4	0,61		+ 135	—	+ 126
20	4,81	2,00	—43,9			—	—	—

Nach den von den Autoren selbst als vorläufig bezeichneten Messungen der Mischungswärmen sollte bei $x_A = 0{,}916$ sein: $\Delta H_{exp}^{40} = 52{,}7$ cal/Mol Mischung; in diesem Falle wäre überhaupt keine Übereinstimmung zwischen ΔH_{ber} und ΔH_{exp} zu erhalten. Da uns dieser experimentelle ΔH-Wert im Vergleich zu anderen ähnlichen Systemen sehr klein erschien, haben wir eine ΔH-Messung bei 25° C ausgeführt und für $x_A = 0{,}915$ den Wert $\Delta H_{exp}^{25} = 126$ cal/Mol Mischung gefunden. Dies würde zwar bei 25° C eine annähernde Übereinstimmung bedeuten. Daß aber, zumindest bei höheren Temperaturen, wieder sehr große Abweichungen auftreten, läßt sich aus Tabelle 2 leicht ersehen; denn, wenn auch ΔC_p hier nicht bekannt ist, dürfte ein derart starker positiver Temperaturgang des ΔH_{exp}, wie er hier bei ΔH_{ber} vorliegt, völlig ausgeschlossen sein (vgl. unten Abschn. 2).

c) Chlorex—2,2,4-Trimethylpentan (eigene Messungen[7]).

Tabelle 3 zeigt die wie bei a geführte Auswertung. ΔH_{exp}^{25} ergab sich bei $x_{Chl} = 0{,}960$ zu 84 cal, ΔC_p^{25} zu — 0,6 cal/Grad. Vorbehaltlich der Zulässigkeit einer linearen Extrapolation von ΔH_{exp}^{25} nach

[6] *D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2126 (1917).
[7] *H. Tschamler*, *F. Wettig* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 572 (1949).

Tabelle 3. Vergleich von ΔH_{ber} und ΔH_{exp} beim System Chlorex — 2,2,4-Trimethylpentan für $x_{Chl} = 0{,}960$ zwischen + 15° und — 45° C.

Temperatur °C	α_2	α_3	ΔG_{ber}	ΔS_{ber}	ΔS_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{exp}
+ 15	4,00	0,18	—51,9			—	—	+ 91
+ 10	4,22	0,24	—48,1	0,74		+ 161	—	+ 94
+ 5	—	—	—44,5			—	—	—
0	4,66	0,36	—41,0	0,68		+ 145	—	—
—5	—	—	—37,7			—	—	—
—10	5,06	0,54	—35,0	0,61		+ 126	—	—
—15	—	—	—31,6		0,56	—	+ 113	+ 109
—20	5,56	0,54	—29,1	0,51		+ 99	—	—
—25	—	—	—26,5			—	—	—
—30	—	—	—23,8	0,45		+ 83	—	—
—35	—	—	—22,0			—	—	—
—40	6,36	0,84	—20,2	0,35		+ 61	—	—
—45	—	—	—18,5			—	—	—

Kirchhoff besteht hier in der Temperaturzone um — 15° C Übereinstimmung zwischen ΔH_{exp} und ΔH_{ber}. Bei höheren Temperaturen wird ΔH_{ber} zu groß, bei niedrigeren zu klein. Unsere Messungen[7] erlauben es uns, bei diesem System für + 15° C den Unterschied zwischen ΔH_{ber}^{15} und ΔH_{exp}^{15} über den ganzen Konzentrationsbereich zu zeigen (Abb. 1); ΔH_{exp}^{15} wurde aus ΔH_{exp}^{25} mit ΔC_p^{25} errechnet.

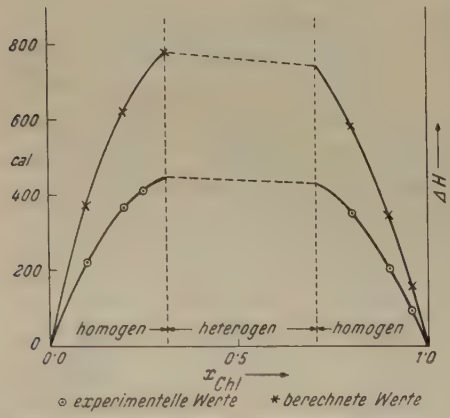


Abb. 1. ΔH_{ber}^{15} und ΔH_{exp}^{15} des Systems Chlorex — 2, 2, 4-Trimethylpentan.

d) Chlorex—n-Octan (eigene Messungen[7]).

Dieses System ist dem System c sehr ähnlich, so daß einige Zahlenangaben genügen. Für $x_{Chl} = 0{,}030$ beträgt ΔH_{exp}^{25} = 84 cal/Mol Mischung, ΔC_p^{25} = — 0,13 cal/Grad. Bei 15° C erhalten wir $\Delta H_{ber} = 145$ cal/Mol; ΔH_{exp} = = 85 cal/Mol. ΔH_{ber} sinkt — wie bei c — sehr stark mit sinkender Temperatur, bei — 45° C beträgt es nur noch ~ 40 cal/Mol. Die Temperaturgegend, wo sich die Kurven der beiden Werte ΔH_{exp} und ΔH_{ber} schneiden, liegt wiederum bei etwa — 15° C.

e) n-Hexan—Methanol (Messungen von *V. Rothmund*[8], *G. v. Elbe*[9] und von *K. L. Wolf*, *H. Pahlke* und *K. Wehage*[10]).

Tabelle 4. Vergleich von ΔH_{ber} und ΔH_{exp} beim System n-Hexan—Methanol für $x_H = 0{,}995$ zwischen 5° und 35° C.

Temperatur °C	α_2	α_3	ΔG_{ber}	ΔS_{ber}	ΔS_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{ber}	ΔH_{exp}
35	4,87	—0,66	—12,2			—	—	—
30	—	—	—11,5	0,14		+29,7	—	—
25	5,90	—1,76	—10,9			—	—	+26
20	—	—	—10,3	0,10	0,10	+19,0	+19,0	—
15	6,53	—2,29	—9,9			—	—	—
10	—	—	—9,6	0,07		+9,2	—	—
5	6,67	—2,03	—9,2			—	—	—

Hier wurde eine *sehr nahe* dem reinen n-Hexan liegende Konzentration gewählt, um ausdrücklich zu prüfen, ob die bei den Beispielen a bis d für merkliche Konzentrationen gefundenen Diskrepanzen im Gebiet höchst verdünnter Lösungen verschwinden. Tabelle 4 gibt die Auswertung der offenbar sehr sorgfältigen Messungen wieder. Das Bild ist qualitativ noch das gleiche, nur liegt zufällig das Gebiet des Schnittes der ΔH_{ber}- und ΔH_{exp}-Kurven nahe (etwas oberhalb) 25° C. Nach tieferen Temperaturen zu sinkt ΔH_{ber} auch hier sehr stark ab. —

Für alle untersuchten Systeme gibt die *zwei*gliedrige Lösung der *Duhem-Margules*schen Gleichung bestenfalls Werte der richtigen Größenordnung von ΔH_{ber}. Stets sind die ΔH_{ber}-Werte bei hohen Temperaturen (oft viel!) zu hoch und sinken mit fallender Temperatur sehr stark ab, in manchen Fällen auf Bruchteile von ΔH_{exp}.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme.

Nach *H. Wächter* (vgl. Arbeit I, Abschn. III/3) läßt sich Gl. (2) für ΔG_{ber} im Rahmen der *Margules*schen Lösung unter Verwendung der Koeffizienten h_1 und h_2

$$h_1 = \alpha_2/_2 + \alpha_3/_3; \quad h_2 = \alpha_2/_2 + \alpha_3/_6$$

umformen zu:

$$\Delta G_{ber} = R\,T\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R\,T\,x_1\,x_2\,(x_1\,h_2 + x_2\,h_1),$$

hiermit wird:

$$\partial(\Delta G_{ber}/T)/\partial T = -\Delta H_{ber}/T^2 = R\,x_1\,x_2\,(x_1\,h_2' + x_2\,h_1')$$

und

$$\Delta H_{ber} = -R\,T^2\,x_1\,x_2\,(x_1\,h_2' + x_2\,h_1'), \qquad (3)$$

wobei $h_1' = \partial h_1/\partial T$ und $h_2' = \partial h_2/\partial T$ bedeuten.

[8] Z. physik. Chem. **26**, 455 (1898).
[9] J. chem. Physics **2**, 73 (1934).
[10] Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 1 (1934).

Wie aus der Tabelle in Arbeit I und aus unserer Tabelle 1 für das System Anilin—Cyclohexan ersichtlich ist, hängen die h-Werte annähernd linear von der Temperatur ab und werden mit steigender Temperatur kleiner; dies gilt auch für die anderen von uns geprüften Systeme. Demnach sind h_1' und h_2' in unseren Systemen durchwegs *negativ* und angenähert konstant. Somit wird nach Gl. (3) ΔH_{ber} positiv und angenähert proportional T^2. Das heißt, daß ΔH_{ber} *mit steigender Temperatur zunehmen*, bzw. *mit fallender Temperatur abnehmen muß*, ganz im Einklang mit unseren Tabellen 1 bis 4, Sp. 7; nach *Kirchhoff* muß also $\Delta C_{p\text{ber}}$ überall stark positiv sein.

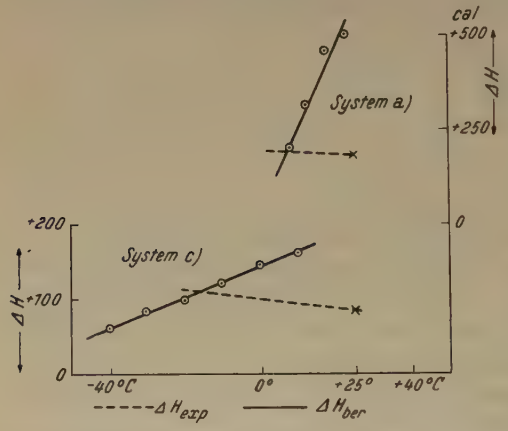


Abb. 2. ΔH_{ber} von System a) (Anilin—Cyclohexan; x_A = = 0,900) und System c) (Chlorex—i-Octan; $x_{\text{Chl}} = 0{,}960$) als Funktionen der Temperatur, im Vergleich zu den Werten von ΔH_{exp}. [Maßstab von ΔH für System a) rechts, für System c) links.]

Im Gegensatz zu diesem Verhalten von ΔH_{ber} sind aber alle gemessenen ΔC_p-Werte *negativ* (Anilin—Cyclohexan; Chlorex—n-Octan und —i-Octan[7]). Auch aus den $\Delta H_{\text{exp}}{}^{45}$- und $\Delta H_{\text{exp}}{}^{25}$-Werten des Systems n-Hexan—Methanol[9, 10] ergibt sich eindeutig, daß ΔH_{exp} *mit fallender Temperatur anwächst.*

Abb. 2 illustriert noch an zwei Beispielen diese fundamentale Diskrepanz.

Somit stimmt die Temperaturabhängigkeit von ΔH_{ber} und ΔH_{exp} an allen geprüften Systemen *nicht einmal dem Vorzeichen nach* überein.

3. Die Kurvenform von $\Delta H/x_1\,x_2$ als $f(x)$.

Nach der von *H. Wächter* formulierten Gl. (3) muß bei Anwendung der *zwei*gliedrigen Lösung der Ausdruck:

$$\psi_{\text{II}} = \Delta H/x_1\,x_2 = -R\,T^2\,(x_1 h_2' + x_2 h_1') = -R\,T^2\,[x_1\,(h_2' - h_1') + h_1']$$

eine *lineare* Funktion des Molenbruches x_1 sein; $\psi_{\text{exp}} = \Delta H_{\text{exp}}/x_1\,x_2$ sollte also als $f(x_1)$ aufgetragen, eine *Gerade* ergeben.

Wie die Abb. 3 und 4 zeigen, ist auch diese Konsequenz der *zwei*gliedrigen Lösung keineswegs erfüllt. Insbesondere sind die beiden Anfangsteile ($x_i \to 1$) der Kurven so stark nach oben gekrümmt, daß die *zwei*gliedrige Lösung hier auch als erste rohe Annäherung endgültig fallen muß.

Über die Auswertung der Funktion ψ an *homogenen* binären Mischungen wird gesondert berichtet werden.

4. Vergleich der berechneten Partialdampfdruckkurven mit den experimentellen.

Für eine Prüfung der Darstellung der Partialdampfdruckkurven nach Gl. (1) über den ganzen Mischungsbereich haben wir zwei Reihen von α_2- und α_3-Werten zugrunde gelegt, nämlich:

A. solche, die aus den experimentellen *Partial*dampfdruckkurven durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, bzw.

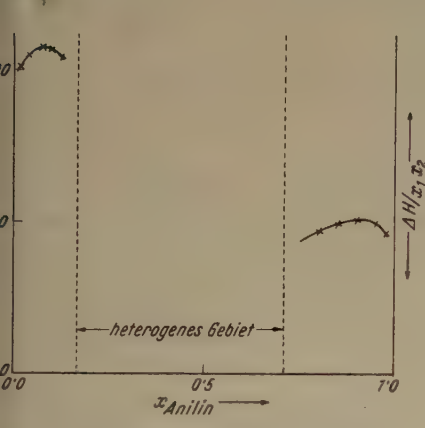


Abb. 3. $\Delta H_{exp}{}^{25}/x_1 x_2$ als $f(x_1)$ des Systems Anilin—Cyclohexan.

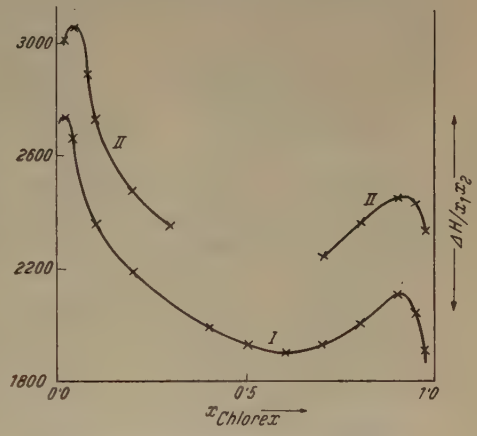


Abb. 4. $\Delta H_{exp}{}^{25}/x_1 x_2$ als $f(x_1)$ der Systeme Chlorex—i-Octan (I) und —n-Octan (II).

aus experimentellen *Total*dampfdruckkurven auf Grund eines von *A. Musil* und *E. Schramke* benützten Ausgleichverfahrens von *A. Huber*[11] gewonnen wurden, und

B. solche, die aus der *Mischungslücke* nach dem in Arbeit I, Abschn. II geschilderten Rechnungsverfahren gewonnen wurden.

Die Abb. 5a, 5b, 5c und die Tabellen 5, 6 und 7 enthalten für das System Anilin (1)—Cyclohexan (2) die von uns gemessenen *Total*drucke[12]. Wie man sieht, betragen die Dampfdrucke des reinen Anilins 0,4; 0,8 und 1,3 Torr bei 15°; 25° und 40° C. Die Größen p_1 der Teildrucke des Anilins sind also in allen Fällen quantitativ sehr unbedeutend und spielen für unsere Diskussion keine Rolle, da die Differenzen zwischen

[11] *E. Schramke*, Dissert. Wien, 1946. *A. Musil* und *E. Schramke*, Acta Phys. Austr. **3**, 309 (1950).

[12] Methodik: *H. Tschamler* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **81**, 463 (1950); mittlerer Fehler: ± 1 Torr.

$(p_1 + p_2)_{exp}$ und $(p_2)_{ber}$ wesentlich größer sind als p_1. — Tabelle 8 vergleicht den über der Mischungslücke gemessenen Teildruck von n-Hexan

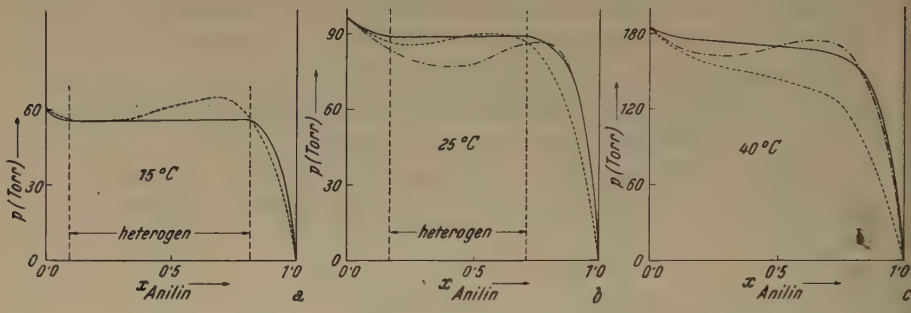


Abb. 5. Partialdampfdruckkurven von Cyclohexan über Anilin—Cyclohexan-Mischungen bei 15° (a) 25° (b) und 40° C (c).
[experimentell: ————; berechnet nach A): —·—·—; berechnet nach B): - - - - - - - -.]

des Systems Anilin (1)—n-Hexan (2)[6] mit der Berechnung nach B. — Abb. 6 und Tabelle 9 geben den Vergleich der experimentell gemessenen Total- und Teildrucke des Systems Methanol (1)—n-Hexan (2)[13] mit den Berechnungen nach A und B knapp über der KLT.

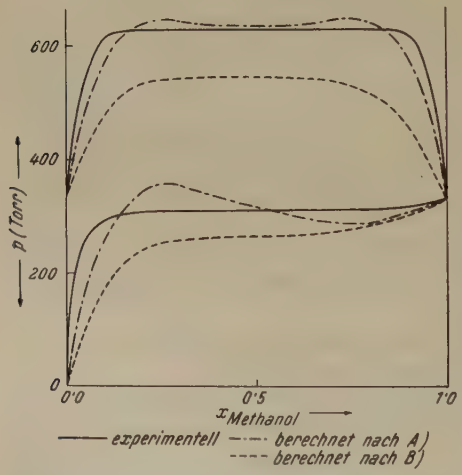


Abb. 6. Die Totaldampfdrucke und der Partialdampfdruck von Methanol im System Methanol—n-Hexan für 45° C.

Die in den Tabellen angegebenen experimentellen Werte für runde Molenbrüche wurden durch Interpolation gewonnen. Die nach B berechneten Kurven für die Systeme Anilin—Cyclohexan bei 40° C und n-Hexan—Methanol bei 45° C sind durch eine recht kurze Extrapolation der aus der Mischungslücke errechneten α-Werte erhalten worden. In den Tabellen 5, 6 und 8 sind die Sättigungskonzentrationen durch stärkere Umrahmung hervorgehoben.

Zu A. Die aus den experimentellen *Partial*dampfdruckkurven nach dem *zwei*gliedrigen Ansatz berechneten α-Werte geben die Lage der Mischungslücke völlig falsch wieder (vgl. besonders Abb. 5b und Tabelle 6); sie verlangen durchwegs noch merklich oberhalb der KLT

[13] *J. B. Ferguson*, J. physic. Chem. **36**, 1125 (1932).

Tabelle 5. Dampfdrucke im System Anilin (1)—Cyclohexan (2) bei 15° C.

		x_{Anilin}															
		0,0	0,05	0,093	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,815	0,85	0,9	0,95	1,0
(p_1+p_2)	experimentell.....	60,6	57,0	56,0					56,0				56,0	52.4	47,2	33,5	0,4
(p_2)	berechnet nach B ..	60,6	58,0	56,6	56,5	55,3	56,1	58,4	61,5	63,7	64,4	58,2	56,6	51,1	40,3	23,2	0

Tabelle 6. Dampfdrucke im System Anilin (1)—Cyclohexan (2) bei 25° C.

		x_{Anilin}															
		0,0	0,1	0,170	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,708	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0
(p_1+p_2)	experimentell.....	96,7	90,3	89,0	—	—	—	89,0	—	—	89,0	87,5	84,5	80,8	70,8	47,2	0,8
(p_2)	berechnet nach A ..	96,7	89,5	83,7	82,0	78,4	77,4	77,8	82,0	85,5	85,7	86,1	85,9	81,5	71,3	45,0	0
	berechnet nach B ..	96,7	89,5	87,0	86,2	86,0	87,4	89,5	89,3	87,4	87,0	82,9	76,4	65,9	50,9	29,0	0

Tabelle 7. Dampfdrucke im System Anilin (1)—Cyclohexan (2) bei 40° C.

		x_{Anilin}										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
(p_1+p_2)	experimentell	183	177	175	174	172,5	170,5	167	163	156,5	119,9	1,3
(p_2)	berechnet nach A	183	169,5	163,0	161,5	164,5	168,6	172,2	173,1	158,0	111,2	0
	berechnet nach B	183	168,2	158,8	152,7	148,5	143,5	136,0	130,0	107,0	66,6	0

Tabelle 8. Partialdruck von n-Hexan über der Mischungslücke des Systems Anilin (1)—n-Hexan (2) bei 40° C (*D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*[6]).

		x_{Anilin}												
		0,0	0,1	0,138	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,860	0,9	1,0
(p_2)	experimentell	290,5	—	277,1	—	—	—	277,1	—	—	—	277,1	—	0
	berechnet nach B	290,5	267,8	261	255,1	256,2	263,0	276,0	292,0	304,5	296,5	261	227	0

Tabelle 9. Die *Total-* und *Partial*dampfdrucke des Systems Methanol (1)—n-Hexan (2) bei 45° C (*J. B. Ferguson*[12]).

		x_{Methanol}										
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
(p_1)	experimentell	0	296	308	310	311	311	312	312	313	315	328
	berechnet nach A	0	263	342	351	335	320	300	291	292	304	328
	berechnet nach B	0	172	241	256,6	261,5	262	264	270	281	300	328
(p_2)	experimentell	333	319	318	317	316	316	315	315	314	301	0
	berechnet nach A	333	308	294	293	300	316	336	354	350	275	0
	berechnet nach B	333	307	292	284	281,5	281	278	266	233,5	157	0
$(p_1 + p_2)$	experimentell	333	615	626	627	627	627	627	627	627	616	328
	berechnet nach A	333	571	636	644	635	636	636	645	642	579	328
	berechnet nach B	333	479	533	541	543	543	542	536	514	457	328

eine der Entmischung entsprechende Kurvenform (vgl. Abb. 5c und 6, bzw. Tabelle 7 und 9), ein Verhalten, auf das bereits *A. F. Orlicek*[14] beim System n-Heptan—Äthanol gestoßen ist.

Die aus den *Total*dampfdruckkurven berechneten α-Werte führen zu noch unrichtigeren berechneten Partialdampfdruckkurven (vgl. Abb. 6 und Tabelle 9), da sich Fehler der Teildruckkurven bei der Summierung zur Totaldampfdruckkurve kompensieren können (ein Minimum der Fehlerquadrate bei der Totaldampfdruckkurve bedeutet nicht gleichzeitige Minima der Fehlerquadrate für beide Partialdampfdruckkurven!).

Zu B. Die aus den *Sättigungskonzentrationen* berechneten Partialdampfdruckkurven (Tabellen 5 bis 9) geben die experimentellen Druckkurven in ihrem gesamten Verlauf nicht richtig wieder. Im Bereich der Mischungslücke sind die Abweichungen relativ gering, was aus der Gewinnung dieser α-Werte wohl verständlich ist. Speziell für das System Anilin—Cyclohexan ist aus den Abb. 5a, 5b und 5c ersichtlich, daß mit fallender Temperatur eine gewisse Annäherung der nach B berechneten an die experimentellen Partialdampfdruckkurven erfolgt, ein Ergebnis, das im Einklang mit den Befunden bei den Mischungswärmen steht. Doch darf diese Annäherung keinesfalls überschätzt werden, weil es durchaus naheliegend ist, daß nach Durchschreiten der Temperaturzone annähernder Übereinstimmung Diskrepanzen in der anderen Richtung auftreten können, ebenso wie dies bei dem Vergleich der ΔH-Werte (vgl. Abb. 2) der Fall ist.

Zusammenfassung.

Die in der Arbeit I (Kurzmitteilung) angekündigten experimentellen Belege (Messungen von ΔH, ΔC_p, Partial- und Totaldrucke) für die Kritik der *zwei*gliedrigen *Margules*schen Lösung der Gleichung von *Duhem* werden ausführlich mitgeteilt. An fünf binären Systemen mit Mischungslücke erweist sich die zweigliedrige Lösung durchwegs als quantitativ unbrauchbar; selbst bezüglich der Darstellung der Verhältnisse in den Randgebieten müssen ernste Bedenken erhoben werden.

[14] Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

Über die Margulessche Lösung der Gleichung von Duhem III[1].

(Konzentrationsgang von ΔH bei homogenen binären Systemen.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler und **H. Wächter.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Nov. 1949.)

I. Allgemeine Darstellung von ΔH als $f(x)$ nach der Potenzentwicklung von *M. Margules.*

Im folgenden soll zunächst gezeigt werden, daß man im Rahmen der Lösung von *M. Margules* die integrale Mischungsenthalpie ΔH besonders durchsichtig als $f(x_1)$ darstellen kann, wenn man die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten (welche für die Konstanten des dort für den verdünnten Bestandteil gültigen *Henry*schen Gesetzes maßgebend sind) einführt:

$$\lim_{x_1 \to 0} \ln f_1 = \lim_{x_1 \to 0} \ln (a_1/x_1) = \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \ldots + \alpha_n/n = h_1, \quad (1\,a)$$

$$\lim_{x_2 \to 0} \ln f_2 = \lim_{x_2 \to 0} \ln (a_2/x_2) = \beta_2/2 + \beta_3/3 + \ldots + \beta_n/n = h_2. \quad (1\,b)$$

Die bei dissoziationsunfähigen Neutralmolekülen (resistenten Gruppen nach *W. Schottky*) nächstliegenden Randbedingungen (*Raoult*sches Gesetz für $x_i \to 1$; *Henry*sches Gesetz für $x_i \to 0$) und Normierungen ($a_i = 1$ für $x_i = 1$) führen für eine n-gliedrige Entwicklung zu n Gleichungen zwischen den α- und β-Werten, die, nach den β-Werten aufgelöst, lauten:

$$\beta_k = (-1)^k \cdot \sum_k^n i \binom{i-2}{k-2} \cdot \alpha_i, \quad (2)$$

[1] Arbeit I: Mh. Chem. **80**, 731 (1949); Arbeit II: Mh. Chem. **81**, 551 (1950).

wo das Symbol $\binom{a}{b}$ den betreffenden Binomialkoeffizienten bedeutet. Für den uns später noch speziell beschäftigenden Fall $n = 5$ gilt also folgendes leicht übersehbare Schema:

$$\left.\begin{aligned} +\beta_2 &= \Sigma\,\alpha_i && = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5, \\ -\beta_3 &= \Sigma\binom{i-2}{1}\alpha_i = && \alpha_3 + 2\,\alpha_4 + 3\,\alpha_5, \\ +\beta_4 &= \Sigma\binom{i-2}{2}\alpha_i = && \alpha_4 + 3\,\alpha_5, \\ -\beta_5 &= \Sigma\binom{i-2}{3}\alpha_i = && \alpha_5. \end{aligned}\right\} \qquad (2a)$$

Die Einführung der h-Werte in die Ausdrücke, welche ΔG im Rahmen der *Margules*schen Lösung darstellen, sei zunächst für den einfachsten *zweigliedrigen* Fall vorgeführt. Hier ist speziell $n = 3$, daher:

$$\left.\begin{aligned} \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3, \\ -\beta_3 &= \alpha_3, \end{aligned}\right\} \qquad (2b)$$

hiermit wird:

$$h_1 = \alpha_2/2 + \alpha_3/3; \quad h_2 = (\alpha_2 + \alpha_3)/2 - \alpha_3/3 = \alpha_2/2 + \alpha_3/6.$$

Das Maß der Unsymmetrie des Systems ist $(h_1 - h_2) = \alpha_3/6$, also allein durch α_3 bestimmt.

Definitionsgemäß gilt nun:

$$\ln f_1 = \alpha_2/2 \cdot x_2^2 + \alpha_3/3 \cdot x_2^3$$

oder umgeformt:

$$= x_2^2\,(\alpha_2/2 + \alpha_3/3 \cdot x_2)$$

und mit $x_2 = 1 - x_1$:

$$= x_2^2\,(\alpha_2/2 + \alpha_3/3 - \alpha_3/3 \cdot x_1)$$

oder schließlich:

$$\left.\begin{aligned} &\ln f_1 = x_2^2\,(h_1 - \alpha_3/3 \cdot x_1). \\ \text{Analog:}\quad &\ln f_2 = x_1^2\,(h_2 - \beta_3/3 \cdot x_2) = x_1^2\,(h_2 + \alpha_3/3 \cdot x_2). \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Aus der allgemeinen Definition:

$$\Delta G = R\,T\,(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) = R\,T\,[x_1 \ln (x_1 f_1) + x_2 \ln (x_2 f_2)]$$
$$= R\,T\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R\,T\,(x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2)$$

ergibt sich speziell für ΔG_{II}, das heißt im Falle der *zweigliedrigen* Entwicklung:

$$\Delta G_{\mathrm{II}} = \Delta G_{\mathrm{ideal}} + R\,T \cdot x_1\,x_2 \cdot (x_2\,h_1 - \alpha_3/3 \cdot x_1\,x_2 + x_1\,h_2 + \alpha_3/3 \cdot x_1\,x_2)$$

oder:

$$= \Delta G_{\mathrm{ideal}} + R\,T \cdot x_1\,x_2 \cdot (x_2\,h_1 + x_1\,h_2). \qquad (4)$$

Aus Gl. (4) folgt sofort:

$$\Delta G_{\mathrm{II}}/T = R\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R\,x_1\,x_2\,(x_2\,h_1 + x_1\,h_2) \qquad (5)$$

und damit für den Temperaturkoeffizienten dieses Ausdruckes:

$$\partial(\Delta G_{\mathrm{II}}/T)/\partial T = -\Delta H_{\mathrm{II}}/T^2 = R\,x_1\,x_2\,(x_2\,h_1' + x_1\,h_2'). \qquad (6)$$

Um den Konzentrationsgang von ΔH möglichst deutlich zu erfassen, bilden wir den Quotienten $\psi = \Delta H/x_1\,x_2$. Aus Gl. (6) folgt für den *zweigliedrigen* Fall:

$$\psi_{\mathrm{II}} = -R\,T^2\,(x_2\,h_1' + x_1\,h_2') = -R\,T^2\,[h_1' + (h_2' - h_1')\,x_1], \qquad (7)$$

also eine *lineare* Funktion von x_1.

Trifft also für eine binäre Mischung der *zweigliedrige Margules*sche Ansatz ($n = 3$) zu, so müßte ψ_{exp} als $f(x_1)$ aufgetragen eine *Gerade* ergeben, deren Neigung zur x_1-Achse nur durch die Differenz $(h_2' - h_1') = -\alpha_3'/6$ bestimmt ist. —

Die Rechnung für *drei* Glieder der Potenzreihe ($n = 4$) wird ganz analog durchgeführt. Hier gilt:

$$\left.\begin{aligned} h_1 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \alpha_4/4 \\ \text{und} \qquad h_2 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/6 + \alpha_4/12. \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Das Maß der Unsymmetrie des Systems ist also $(h_1 - h_2) = (\alpha_3 + \alpha_4)/6$. Als Endresultat erhält man:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathrm{III}} = \Delta H_{\mathrm{III}}/x_1\,x_2 &= -R\,T^2\,[(x_1\,h_2' + x_2\,h_1') - (x_1\,x_2)\,\alpha_4'/12] \\ &= -R\,T^2[h_1' + (h_2' - h_1' - \alpha_4'/12)\,x_1 + \alpha_4'/12 \cdot x_1^2]. \end{aligned} \qquad (9)$$

ψ_{III} ist eine *Funktion II. Grades* von x_1, also eine gegen x_1 einfach gekrümmte Kurve, die im Bereich $0 < x_1 < 1$ einen Extremwert haben kann.

Das beschriebene Rechenverfahren gibt auch noch mit *vier* Gliedern ($n = 5$) übersichtliche Formeln. Hier ist:

$$\left.\begin{aligned} h_1 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \alpha_4/4 + \alpha_5/5, \\ h_2 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/6 + \alpha_4/12 + \alpha_5/20; \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

als Maß der Unsymmetrie des Systems erscheint die Differenz: $(h_1 - h_2) = (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5)/6$. Das Gesetz, nach welchem die analytische Darstellung der *Margules*schen Lösung fortschreitet, ist damit für höhere n-Werte klar.

Das Endergebnis für $n = 5$ ist:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathrm{IV}} &= -R\,T^2\,[(x_1\,h_2' + x_2\,h_1') - (x_1\,x_2)\,(\alpha_4'/12 + 3\,\alpha_5'/20 - \alpha_5'/20\,x_1)] \\ &= -R\,T^2\,[h_1' + (h_2' - h_1' - \alpha_4'/12 - 3\,\alpha_5'/20)\,x_1 + \\ &\quad + (\alpha_4'/12 + \alpha_5'/5)\,x_1^2 - \alpha_5'/20 \cdot x_1^3]. \end{aligned} \qquad (11)$$

ψ_{IV} ist eine *kubische Parabel*, die zwei Extremwerte, ein Maximum und ein Minimum, haben kann.

Erst ψ_V (mit $n = 6$) könnte einen ψ-Verlauf mit *zwei* Maxima wiedergeben. Bemerkenswerterweise liefern die bisher untersuchten beschränkt mischbaren binären Systeme sowohl unterhalb (Anilin—Cyclohexan; Arbeit II, Abb. 3), als auch oberhalb der KLT (Chlorex—n-Octan, bzw. Chlorex—i-Octan; Arbeit II, Abb. 4) experimentelle ψ-Kurven mit *zwei* zum Teil sehr deutlichen *Maxima*. Eine *Margules*sche Form mit *fünf* Gliedern ($n = 6$) wäre also das Minimum, das allein zur Beschreibung der Kurvenform von ΔH solcher Systeme nötig wäre. Daß ein so komplizierter Ausdruck keinerlei Vorteil für die thermodynamische Behandlung haben kann, dürfte klar sein. Die formal so einfache Auswertung von Entmischungskurven mit Hilfe des *zweigliedrigen* Ansatzes (vgl. I, Abschn. II) verliert damit allerdings wohl endgültig ihre Grundlage.

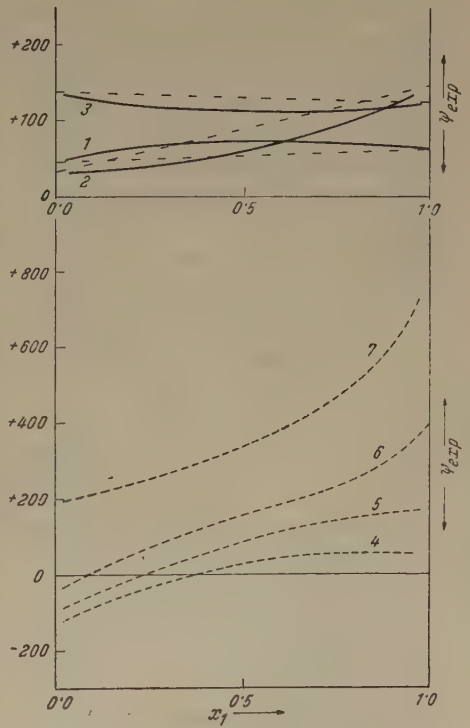


Abb. 1. ψ_{exp} als $f(x_1)$ der Systeme Nr. 1 bis 7 (vergl. Tab. 1).

II. ψ_{exp} als $f(x)$ bei homogenen flüssigen Zweistoffsystemen.

Dieser für den *zweigliedrigen Margules*-Ansatz ungünstige Befund an beschränkt mischbaren Stoffpaaren könnte damit zu entkräften versucht werden, daß man auf die zweifellos besonders starken Abweichungen gerade dieser Systeme vom idealen Verhalten hinweist. Um die Anwendbarkeit sowohl allgemein der *Margules*schen Lösung als auch speziell des neuerdings in besonders großem Umfang benützten *zweigliedrigen* Ansatzes in weiterem Ausmaß zu prüfen, war es daher notwendig, die für den Konzentrationsgang von ΔH charakteristische Funktion $\psi_{exp} = \Delta H / x_1 x_2$ auch bei lückenlos mischbaren Systemen und besonders auch bei bekanntermaßen wenig von der Idealität abweichenden Stoffpaaren zu untersuchen.

Hierzu wurde ψ_{exp} für zahlreiche Systeme berechnet und gegen x_1 aufgetragen, bei denen auf Grund der Angaben der Autoren oder auf Grund von Messungen unseres Laboratoriums die Genauigkeit der Größen ΔH und $x_1 x_2$ hinreichte. Dieser Auftrag von ψ_{exp} gegen x_1 ist eine ausgezeichnete Prüfung der Konsistenz einer Wertereihe von ΔH_{exp}, besonders in den Randgebieten, wo sich experimentelle Fehler in deutlichen Schwankungen bemerkbar machen.

Es ist nicht möglich und auch nicht nötig, das gesamte Material hier wiederzugeben. Als markantester Befund muß hervorgehoben werden, daß bei *keinem einzigen* noch so schwach von der Idealität abweichenden System ψ_{exp} innerhalb der Fehlergrenzen eine *Gerade* ist. Das heißt, selbst in solchen Fällen, die noch als beschränkt ideale Systeme[2] zu bezeichnen sind und weitgehende Annäherung an das *Raoult*sche Gesetz zeigen, genügt die zweigliedrige Formel zur Darstellung von ΔH_{exp} nicht mehr, so daß ihre Anwendbarkeit für die genügend genaue Darstellung anderer thermodynamischer Eigenschaften ebenfalls entsprechend in Zweifel gezogen werden muß.

Tabelle 1 und Abb. 1 stellen Systeme mit geringen endothermen, bzw. ex-endothermen ΔH-Werten dar.

Tabelle 1. Schwach endotherme und ex-endotherme Zweistoffsysteme (vgl. Abb. 1).

Nr.	System	Temperatur (° C)	ΔH_{max} (cal/Mol Mischung)	Zustandsdiagramm
1	Benzol(1)—Toluol	20	+ 19[3]	Eu.[4]
2	1,2-Dichloräthan(1)—Benzol	20	+ 19[5]	Eu.[5]
3	Tetrachlorkohlenstoff(1)—Benzol	40	+ 28[6]	MV. (1 : 1)[7]
4	Chlorex(1)—Essigsäureäthylester	25	— 9/+ 13[8]	Eu.[9]
5	Chlorex(1)—Essigsäure-n-propylester	25	— 6/+ 28[8]	—
6	Chlorex(1)—Essigsäure-n-butylester	25	— 1/+ 47[8]	Eu.[9]
7	Chlorex(1)—Essigsäure-n-hexylester	25	+ 96[8]	—

[2] *L. Ebert* und *H. Tschamler*, Mh. Chem. **80**, 473, insb. 475 (1949).
[3] *E. Baud*, Bull. Soc. chim. France **17**, 329 (1915).
[4] *S. Mitsukuri* und *A. Nakatsuchi*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **15**, 45 (1926).
[5] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 500 (1948).
[6] *Ch. G. Boissonnas* und *M. Cruchaud*, Helv. chim. Acta **27**, 994 (1944).
[7] *J. Linard*, Bull. Soc. chim. Belgique **34**, 363 (1925).
[8] *E. Richter*, Dissert. Wien (1950).
[9] *F. Wettig*, Dissert. Wien (1949).

Die drei ersten Systeme zeigen noch den Typ ψ_{III} mit einfacher Krümmung; die Abweichungen von der Geraden übertreffen in allen drei Fällen die experimentelle Fehlergrenze weitaus und sind völlig sichergestellt. Die homologe Reihe Nr. 4 bis 7 zeigt deutlich, wie von einem relativ einfachen Typ (Nr. 4 möglicherweise noch ψ_{III}) durch Übergang zu höheren Homologen Kurven doppelter Krümmung (also mindestens ψ_{IV}-Typ) entstehen (wie bei Nr. 6), um dann wieder bei Nr. 7 die zu Nr. 4 entgegengesetzte Krümmung bei einfacherem Kurventyp anzunehmen. Hier könnte bei roher Betrachtung der Kurventyp von Nr. 6 als verhältnismäßig beste Annäherung an eine Gerade gelten. Doch schließt auch hier die Sicherheit der Messungen eine Gerade aus.

Stärker endotherme Systeme, darunter zwei wichtige homologe Reihen, bringen Tabelle 2 und Abb. 2, in der der *sehr stark* komprimierte vertikale Maßstab zu beachten ist.

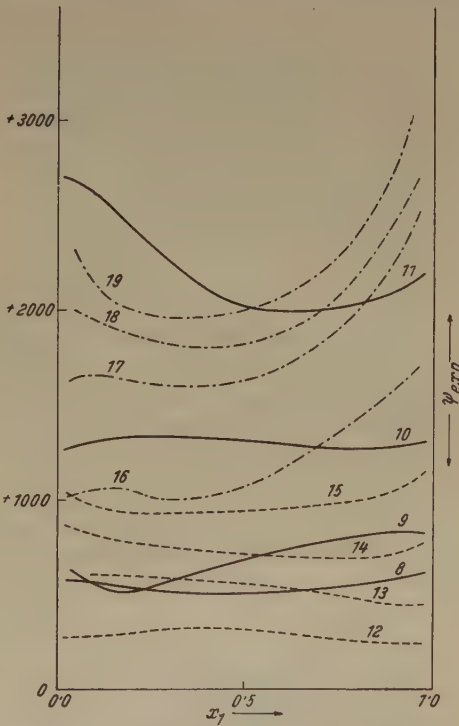


Abb. 2. ψ_{exp} als $f(x_1)$ der Systeme Nr. 8 bis 10 (vergl. Tab. 2).

Jede Kurve Nr. 8 bis 11 gehört einem anderen Typus an. Die homologe Reihe Nr. 12 bis 15 mit als verhältnismäßig indifferent geltenden Partnern zeigt wiederum den Übergang von einer gegen die x_1-Achse konkaven zu einer stark konvexen Form. Daß die Alkoholkurven (Nr. 16 bis 19) in ihrem linken (alkoholreichen) Teil Besonderheiten zeigen, ist bei dem bekannten anomalen Verhalten dieser Gruppe und der Neigung zur Entmischung vielleicht weniger verwunderlich.

Auch die Auswahl exothermer Systeme in Tabelle 3 und Abb. 3 zeigt eine große Mannigfaltigkeit.

Nr. 20 zeigt — bei experimentell völlig sichergestellter mehrfacher Krümmung — im gewählten Maßstab eine rohe Annäherung an eine fast horizontale Gerade; Nr. 21 gehört mit zwei erheblich stärker ausgeprägten Maxima wohl zum gleichen ψ-Typ, was der Analogie des

Tabelle 2. Endotherme Systeme.

Nr.	System	Temperatur (° C)	ΔH_{max} cal/Mol Mischung	Zustandsdiagramm
8	Chlorex(1)—Essigsäure.....	25	+ 127[8]	—
9	Benzol(1)—Anilin	20	+ 172[10]	Eu.[11]
10	1,2-Dibromäthan(1)—Cyclohexan	20	+ 340[3]	Eu.[12]
11	Chlorex(1)—Methylcyclohexan	20	+ 507[13]	ML.[13]
12	Chlorex(1)—Äthylbromid.....	25	+ 74[14]	—
13	Chlorex(1)—n-Propylbromid..	25	+ 144[14]	Eu.[9]
14	Chlorex(1)—n-Butylbromid...	25	+ 179[14]	—
15	Chlorex(1)—n-Hexylbromid ..	25	+ 249[14]	—
16	Chlorex(1)—Methanol.....	25	+ 277[15]	Eu.[15]
17	Chlorex(1)—Äthanol.....	25	+ 410[15]	ML.[15]
18	Chlorex(1)—n-Propanol.....	25	+ 458[15]	ML.[15]
19	Chlorex(1)—n-Butanol.....	25	+ 510[15]	ML.[15]

chemischen Baues — einzelne nur von Halogen, bzw. von halogenbesetzten C-Atomen flankierte H-Atome — entspricht. —

Die Individualität der Kurven der hier gegebenen Auswahl von binären Systemen — praktisch nur nach der Sicherheit der Messungen getroffen — braucht wohl kaum noch besonders unterstrichen zu werden. Als einzigen allgemeinen Zug kann man vielleicht hervorheben, daß

Tabelle 3. Exotherme Systeme.

Nr.	Systeme	Temperatur (° C)	ΔH_{max} cal/Mol Mischung	Zustandsdiagramm
20	Chlorex(1)—Bromoform	25	— 118[8]	—
21	Chlorex(1)—1,1,2,2-Tetrachloräthan	25	— 272[14]	MV. (1 : 1)[8]
22	Chloroform(1)—Äthylacetat ..	25	— 490[16]	—
23	Chloroform(1)—Aceton	25	— 472[16]	MV. (1 : 1)[17]
24	Pyridin(1)—m-Kresol.....	0	— 1592[18]	MV. (1 : 1)[18]
25	Pyridin(1)—o-Kresol.....	0	— 1845[18]	MV. (1 : 1)[18]

[10] *G. Weißenberger, F. Schuster* und *J. Lielacher*, Mh. Chem. **46**, 301 (1925).

[11] *J. Linard*, Bull. Soc. chim. Belgique **34**, 363 (1925).

[12] *E. Baud*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156**, 317 (1913).

[13] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948).

[14] *H. Tschamler, E. Richter* und *F. Wettig*, Mh. Chem. **80**, 856 (1949).

[15] *H. Tschamler, E. Richter* und *F. Wettig*, Mh. Chem. **80**, 749 (1949).

[16] *H. Hirobe*, J. Fac. Sci., Imp. Univ. Tokyo **1**, 155 (1925).

[17] *W. E. Wyatt*, Trans. Faraday Soc. **24**, 429 (1929).

[18] *A. Bramley*, J. chem. Soc. London **109**, 506 (1916).

nach unten durchhängende Kurven offenbar häufiger sind als nach oben gewölbte. Doch ist das Material für irgend welche Verallgemeinerungen zu klein, außer zu der oben schon formulierten Feststellung, daß für ΔH_{exp} in keinem einzigen Fall innerhalb der Fehlergrenze, selbst als erste rohe Annäherung, eine Gerade gefunden wurde. Die mit den zwei Konstanten α_2 und α_3 arbeitende *Margules*sche Lösung muß also für die analytische Darstellung von ΔH und allen damit thermodynamisch zusammenhängenden Größen, auch für nur wenig von der Idealität abweichende homogene Systeme, endgültig als unbrauchbar bezeichnet werden.

Auf die relative Unempfindlichkeit der experimentellen Prüfung des *Raoult*schen Gesetzes als Kriterium für ideales Verhalten einer Mischung — wenigstens nach dem jetzigen Stande der Meßtechnik von Sättigungsdrucken — wurde schon früher hingewiesen (vgl. [2], S. 476 oben). Messungen von ΔH und von ΔV scheinen meßtechnisch viel günstigere Vorbedingungen für die Überprüfung der Idealität und bestimmter analytischer Ansätze für die Aktivitätskoeffizienten f_i zu bieten und werden in Zukunft für die Beurteilung neuer Ansätze, die von der *Margules*schen Potenzreihe grundsätzlich abweichen, heranzuziehen sein.

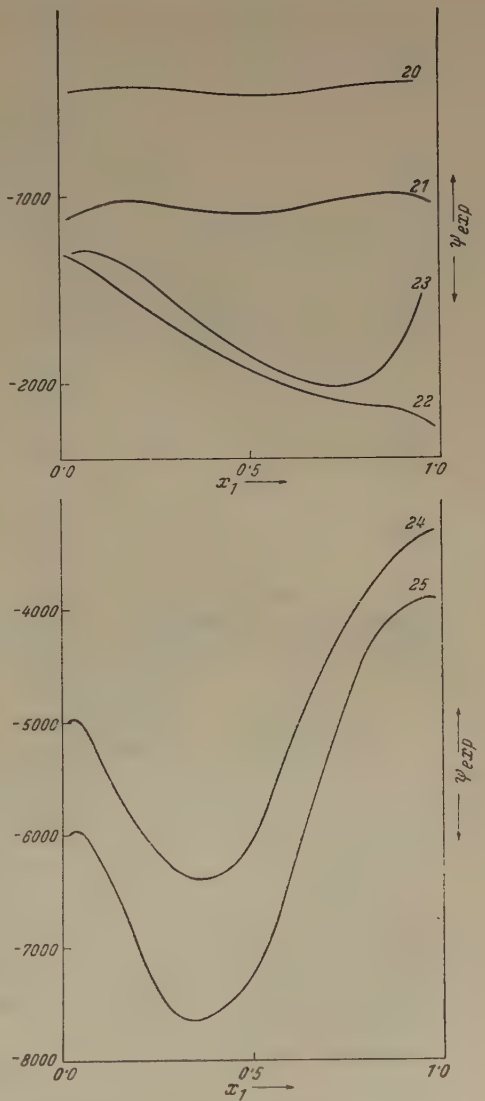


Abb. 3. ψ_{exp} als $f(x_1)$ der Systeme Nr. 20 bis 25 (vergl. Tab. 3).

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen und die Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung.

Von

H. P. Frank und **J. W. Breitenbach.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Von den experimentell zugänglichen Größen, die mit dem mittleren Molgewicht eines Polystyrols in Beziehung gebracht werden können, ist zweifellos der Grenzwert des Quotienten aus spezifischer Viskosität und Konzentration für die Konzentration Null, die sogenannte Grundviskosität $[\eta]$, die am einfachsten und genauesten bestimmbare.

Die Form dieser Beziehung ist allerdings trotz der großen Arbeit, die von verschiedenen Seiten an ihre Ermittlung gesetzt wurde[1, 2, 3], nicht sicher festgelegt. Es scheint festzustehen, daß sie von den Entstehungsbedingungen des betreffenden Polymerisats, insbesondere von der Polymerisationstemperatur abhängt[2].

Wir haben eine systematische Untersuchung aus zwei Gründen durchgeführt; aus einem theoretischen, da man ja aus der Form der Beziehung Schlüsse auf die Gestalt der Hochpolymeren in Lösung ziehen kann, und aus einem praktischen Grund, um nämlich eine rationelle Auswertung kinetischer Messungen zu ermöglichen, bei denen die Polymerisate meist nur durch Viskositätsmessungen charakterisiert werden.

Die Bestimmung des Molgewichtes der Polymerisate geschah durch osmotische Messungen. Wie sich zeigen wird, ist es die Extrapolation des reduzierten osmotischen Druckes π/c auf die Konzentration Null,

[1] *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 227 (1939).

[2] *T. Alfrey, A. Bartovics* und *H. Mark*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2319 (1943).

[3] *A. I. Goldberg, W. P. Hohenstein* und *H. Mark*, J. Polymer Sci. **2**, 503 (1947).

die unerwartete Schwierigkeiten verursacht und die auch wahrscheinlich für einen großen Teil der in der Literatur vorhandenen Unstimmigkeiten verantwortlich ist.

1. Experimenteller Teil.

A. Polymerisation.

Das verwendete Styrol wurde unter vermindertem Druck unter Stickstoff fraktioniert. Vier Proben dieses Styrols wurden im Hochvakuum nach sorgfältiger Entgasung eingeschmolzen und thermisch bei 20, 60, 100, 140° C derart polymerisiert, daß der Umsatz nirgends 20% überschritt.

PS	Polymerisations-temperatur °C	Polymerisations-dauer, Stdn.	Umsatz %	Menge in g
1	140	0,5	19,0	8,4
2	100	7,0	17,5	8,0
3	60	158	14,0	6,5
4	20	1460	3,25	4,3

Der Umsatz wurde durch Eindampfen unter vermindertem Druck bestimmt.

B. Fraktionierung.

Das getrocknete Polystyrol (PS) wurde jeweils in Methyläthylketon (MÄK) gelöst (Konzentration ungefähr 20 g/l); etwa ein Zehntel der Lösung wurde durch Eintropfen in einen großen Überschuß Äthanol quantitativ gefällt, der restliche Teil wurde bei 20,0° C durch schrittweise Zugabe von Äthanol in Fraktionen zerlegt. Die zu diesem Zwecke verwendeten Fraktioniergefäße (Abb. 1) ermöglichten es, die Menge der jeweils gefällten Fraktion nach dem Absetzen der Gelphase zumindest abzuschätzen; dadurch war es möglich, alle Fraktionen annähernd gleich schwer zu machen. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Gefäße ist der, daß es infolge der relativ kleinen Grenzfläche zwischen den beiden Phasen möglich ist, die Lösung durch Abpipettieren fast quantitativ von der Gelphase zu trennen. Das PS in der Gelphase wurde hierauf durch einen großen Überschuß Äthanol entquollen, die noch enthaltene Flüssigkeit weitgehend ausgepreßt, das PS in schmale Streifen geschnitten und im Vakuum bei ungefähr 60° C getrocknet.

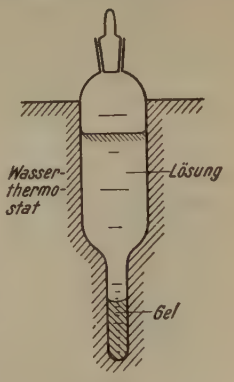


Abb. 1.

PS 1: Unterteilung in 11 Fraktionen, 1_1 bis 1_{11},
PS 2: „ „ 11 „ 2_1 „ 2_{11},
PS 3: „ „ 9 „ 3_1 „ 3_9,
PS 4: „ „ 7 „ 4_1 „ 4_7.

C. Viskositätsmessungen.

Es wurden Lösungen der getrockneten Fraktionen und Polymerisate in Toluol angesetzt. Die Konzentrationen variierten zwischen 0,3 bis 2,0 g/l und waren so gehalten, daß $\eta_{sp} \leq 0{,}3$.

Die Messungen wurden in einem *Ostwald*-Schliffviskosimeter bei 20,00° C (± 0,03°) ausgeführt. Durchflußzeit des Toluols: 183,56 Sek.

Die Grundviskosität $[\eta]$ wurde aus den gemessenen η_{sp}-Werten nach der Extrapolationsformel von *Schulz* und *Sing*[4] berechnet:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c\,(1 + 0{,}28\,\eta_{sp})}.$$

Die Konzentration c wird in g/l angegeben.

D. Osmotische Messungen.

Der osmotische Druck π wurde prinzipiell in der gleichen Weise wie in unseren früheren Arbeiten gemessen[5]. Es erwies sich als vorteilhaft, relativ kleine Osmometer zu verwenden (Zellvolumen ungefähr 1 ccm). Als Dichtungsmittel für den Kapillarschliff wurde *Leybold*-Apiezonfett R verwendet, das sich gegen MÄK und MÄK-Aceton-Gemische als günstig erwies. Als semipermeable Membranen verwendeten wir Ultracellafilter fein der Membranfiltergesellschaft Göttingen, die in der üblichen Weise für das verwendete Lösungsmittelsystem umgequollen wurden. Die Messungen erfolgten nach einer halbdynamischen Methode in der Weise, daß das osmotische Gleichgewicht von beiden Seiten angenähert und eingegrenzt wurde. Diese Methode erlaubt bei Verwendung von relativ durchlässigen Membranen eine rasche Bestimmung des Gleichgewichtes, in günstigen Fällen etwa 2 bis 3 Stdn. Versuchsdauer.

Die Messungen wurden bei Konzentrationen zwischen 3 und 22 g/l bei 20,00° C (± 0,03°) ausgeführt. Der Molgewichtsberechnung muß der Grenzwert $\lim_{c \to 0} \pi/c$ zugrunde gelegt werden und die Extrapolation ist natürlich um so einwandfreier möglich, je geringer die Konzentrationsabhängigkeit von π/c ist. Von den zugänglichen, osmotisch verwendbaren Lösungsmitteln entspricht MÄK dieser Bedingung am besten[6] und wurde daher durchwegs verwendet. Allerdings ist auch hier der Anstieg von π/c mit der Konzentration noch sehr deutlich und daher wurden, wie schon von *Dobry*[7] und *Gee*[8] angegeben wurde, Messungen auch in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen ausgeführt, deren Zusammensetzung so gewählt wurde, daß der π/c-Wert möglichst konzentrationsunabhängig war.

Versuche in Toluol-Äthanol-Gemischen scheiterten bemerkenswerterweise völlig. Wir vermuten, daß der Grund dafür in der selektiven Absorption von Äthanol durch die Membranen zu suchen ist. Wir haben daher zwei Flüssigkeiten verwendet, die sich in ihrem Lösungsvermögen weniger extrem unterscheiden, nämlich MÄK und Aceton. Das hat außerdem den Vorteil, daß in den verwendeten Gemischen das Mengenverhältnis der beiden Komponenten günstiger ist und z. B. die Gefahr einer merklichen Verschiebung des Mischungsverhältnisses durch etwaige Verdunstungsverluste im Außengefäß viel geringer ist. Tatsächlich konnte in diesem System anstandslos gemessen werden. Die Zusammensetzung der Flüssigkeitsmischung wurde

---

[4] *G. V. Schulz* und *G. Sing*, J. prakt. Chem. **161**, 161 (1943).

[5] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 531 (1948).

[6] Ein Lösungsmittel, das in seinem Verhalten mit MÄK fast quantitativ übereinstimmt, ist Äthylacetat.

[7] *A. Dobry* und *Ouang Chou-Huin*, J. Chim. physique **36**, 296 (1939).

[8] *G. Gee*, Trans. Faraday Soc. **40**, 463 (1944); Advances in Coll. Sci. II, 145.

mittels Brechungszahl laufend kontrolliert und innerhalb $\pm$ 0,5% konstant gehalten. Irgendwelche Schwierigkeiten, die man theoretisch aus der Verteilung der beiden Flüssigkeiten zwischen den beiden durch die Membrane getrennten Phasen erwarten könnte, traten, wie schon *Gee* bemerkt[8], nicht ein.

2. Ergebnisse.

A. Viskosität.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen wurden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Grundviskosität von PS 1, 2, 3, 4 und den aus diesen gewonnenen Fraktionen in Toluollösung.

PS	$[\eta]$ $l \cdot g^{-1}$	$-\lg[\eta]$	PS	$[\eta]$ $l \cdot g^{-1}$	$-\lg[\eta]$	PS	$[\eta]$ $l \cdot g^{-1}$	$-\lg[\eta]$	PS	$[\eta]$ $l \cdot g^{-1}$	$-\lg[\eta]$
1	0,091	1,041	2	0,147	0,833	3	0,319	0,496	4	0,651	0,186
1_1	0,119	0,926	2_1	0,244	0,613	3_1	0,463	0,334	4_1	0,862	0,064
1_3	0,112	0,951	2_2	0,228	0,642	3_2	0,365	0,438	4_4	0,698	0,156
1_5	0,100	1,000	2_6	0,165	0,782	3_6	0,291	0,536	4_5	0,543	0,265
1_7	0,080	1,097	2_7	0,142	0,848	3_7	0,232	0,634	4_7	0,222	0,654
1_8	0,072	1,143	2_9	0,106	0,975	3_8	0,175	0,757			
1_{10}	0,045	1,347	2_{10}	0,078	1,108	3_9	0,078	1,108			
1_{11}	0,027	1,569	2_{11}	0,042	1,377						

B. Osmotische Messungen.

α) In MÄK.

In dem untersuchten Konzentrationsbereich ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommene Linearität der Abhängigkeit von π/c von c, sowie eine konstante Neigung (Abb. 2, 3, 4, 5). Es wurde zunächst linear auf $c = 0$ extrapoliert. Die derart gewonnenen Grenzwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Grenzwerte von PS 1, 2, 3, 4 und von aus diesen gewonnenen Fraktionen in MÄK-Lösung (lineare Extrapolation).

PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot l \cdot g^{-1}$)	PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot l \cdot g^{-1}$)	PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot l \cdot g^{-1}$)	PS	$\lim \pi/c \cdot 10^3$ (Atm. $\cdot l \cdot g^{-1}$)
1	0,1605	2	0,099	3	0,029	4	0,0075
1_1	0,074	2_2	0,0255	3_1	— 0,0035	4_1	— 0,0075
1_3	0,082	2_6	0,050	3_2	0,0055	4_4	— 0,0025
1_5	0,0845	2_7	0,0525	3_6	0,0165	4_5	0,0045
1_8	0,122	2_9	0,083	3_7	0,024		
1_{10}	0,2135	2_{10}	0,123	3_8	0,038		

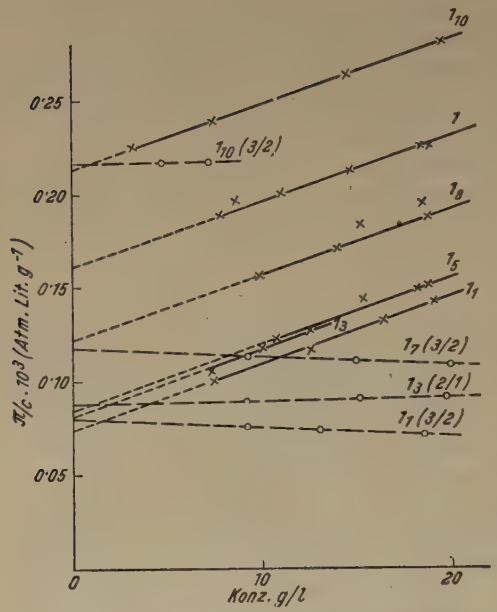


Abb. 2. π/c in Abhängigkeit von c. PS 1 und Fraktionen.
×——× Messungen in MÄK
O– –O Messungen in MÄK-Aceton (Volumverhältnis 3/2 bzw. 2/1 bzw. 7/3).
Die gleiche Bezeichnung gilt für Abb. 3, 4, 5.

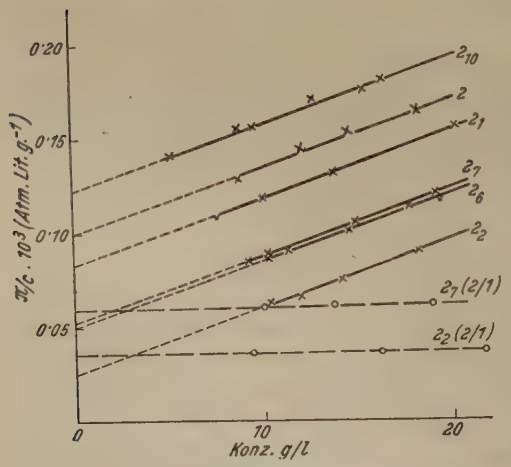


Abb. 3. π/c in Abhängigkeit von c. PS 2 und Fraktionen.

Wie sich aus den in Tabelle 2 aufscheinenden negativen Grenzwerten ergibt, ist eine lineare Extrapolation von π/c gegen $c = 0$ nicht zulässig.

Während wir schon früher festgestellt haben, daß z. B. in Benzol oder Toluol eine lineare Extrapolation nicht möglich ist, haben wir in MÄK eine solche selbst noch in unserer vorläufigen Mitteilung über osmotische Molgewichtsbestimmungen durchgeführt[5, 9]. Das ist aber zweifellos unrichtig.

Man könnte natürlich versuchen, in MÄK bei noch kleineren Konzentrationen zu messen. Die Genauigkeit der Steighöhenmethode reicht aber nicht aus, um eine wesentliche Verbesserung der Ergebnisse zu erreichen. Die Verwendung der osmotischen Waage von *Jullander*[10] erschiene hier wohl aussichtsreich, doch sind unseres Wissens derartige Messungen noch nicht versucht worden.

β) In MÄK-Aceton-Gemischen.

Konzentrationsunabhängige π/c Werte oder sogar solche, die mit steigender Konzentration schwach abnehmen, können, wie schon erwähnt, in Lösungsmittel-

[9] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 444 (1948).
[10] *I. Jullander*, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **21**, 1 (1945).

Fällungsmittel-Gemischen erhalten werden. Diese Methode wurde in Einzelfällen bereits von *Dobry*[7] und *Gee*[8] angewendet, systematische

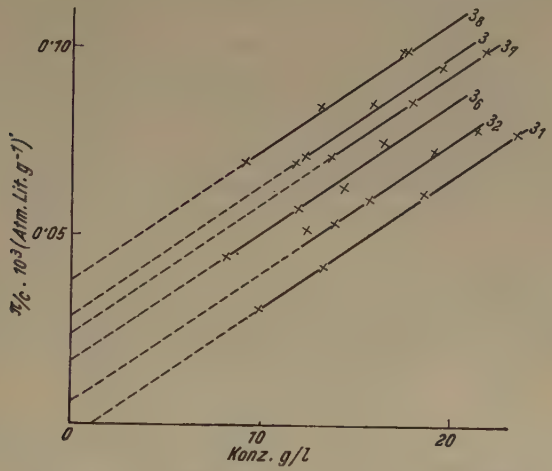


Abb. 4. π/c in Abhängigkeit von c. PS 3 und Fraktionen.

Messungen lagen allerdings bis jetzt nicht vor. Selbstverständlich sind auch unter diesen Bedingungen die Messungen an sehr hochmolekularen Produkten nicht sehr genau, aber man erhält den Grenzwert immerhin mit etwa der gleichen Genauigkeit wie die Meßwerte selbst, während sich früher aus der osmotischen Methode oft größenordnungsmäßige Fehler ergaben.

Wir haben 7 Fraktionen, die den ganzen von uns untersuchten Molekulargewichtsbereich repräsentieren, in MÄK und im MÄK-Aceton-Gemisch gemessen (Tabelle 3; Abb. 2, 3, 4, 5).

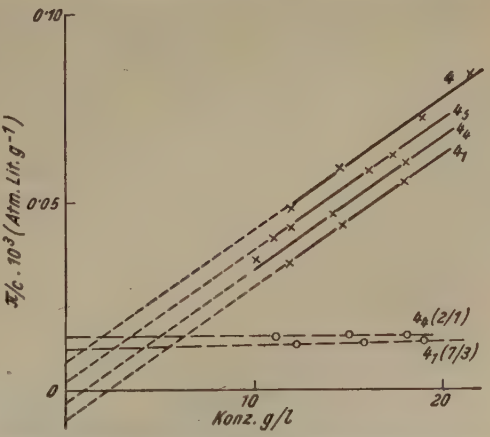


Abb. 5. π/c in Abhängigkeit von c. PS 4 und Fraktionen.

Als $\Delta\lim \pi/c$ wird der Unterschied zwischen in MÄK-Aceton-Gemisch erhaltenen Grenzwerten, die sich nicht oder nur sehr wenig von den Meßwerten unterscheiden, und den linear extrapolierten Grenzwerten in MÄK bezeichnet.

Trägt man $\Delta\lim \pi/c$ gegen $\bar{M}$ auf (Abb. 6), so kann man für jedes Molgewicht den entsprechenden Δlim-Wert interpolieren und findet

Tabelle 3. Grenzwerte für π/c in MÄK und in MÄK-Aceton-Gemischen.

PS	1_{10}	1_7	1_3	1_1	2_7	2_3	4_4	4_1
$\lim \pi/c \cdot 10^3$ MÄK, linear extrapoliert ..	0,2135	—	0,082	0,074	0,0525	0,0255	—0,0025	—0,0075
$\lim \pi/c \cdot 10^3$ MÄK-Aceton, horizontal extrapoliert ..	0,217	0,117	0,0875	0,080	0,060	0,0355	0,015	0,011
Volumverhältnis MÄK/Aceton.....	3/2	3/2	2/1	3/2	2/1	2/1	2/1	7/3
$\overline{M} \cdot 10^5$ horizontal extrapoliert.....	1,11	2,05	2,75	3,00	4,00	6,75	16,0	21,8
$\Delta\lim \pi/c \cdot 10^5$.	0,35	—	0,55	0,6	0,75	1,0	1,75	1,85

auf diese Weise für sämtliche in MÄK gemessene Fraktionen und Polymerisate exakte Molgewichte (Tabelle 4).

Die Tatsache, daß die Abweichung der π/c-Funktion in MÄK von der Linearität mit zunehmendem Molgewicht sowohl relativ als auch absolut stark anwächst, das heißt, daß offenbar der Konzentrationsbereich, in dem π/c eine nicht-lineare Funktion von c ist, sich zu höheren Konzentrationen erweitert, werden wir in einer späteren Arbeit versuchen, im Sinne der Theorie hochverdünnter hochpolymerer Lösungen[11] theoretisch auszuwerten.

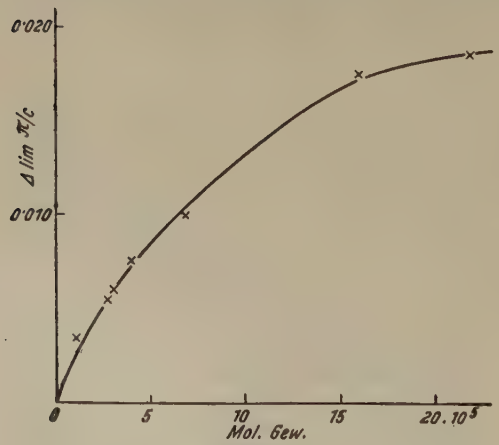


Abb. 6. $\Delta \lim \pi/c$ in Abhängigkeit vom mittleren Molgewicht.

Praktisch wichtig ist jedenfalls, daß bei $\overline{M} \geqq 200000$ die lineare Extrapolation einen unzulässig großen Fehler zur Folge hat, während unterhalb des angegebenen Molgewichtes der Fehler für nicht allzu genaue Bestimmungen sich in erträglichen Grenzen hält. Wesentlich extremer sind die diesbezüglichen Verhältnisse in Toluol oder Benzol[5].

[11] *P. J. Flory*, J. chem. Physics **13**, 453 (1945).

Tabelle 4. Osmotisch ermittelte mittlere Molgewichte von PS 1, 2, 3, 4 und von aus diesen gewonnenen Fraktionen.

PS	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \overline{M}$	PS	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \overline{M}$	PS	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \overline{M}$	PS	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$	$\lg \overline{M}$
1	146	5,164	2	240	5,380	3	649	5,812	4	1120	6,049
1_1	300[12]	5,477	2_2	675[12]	5,829	3_1	1650	6,218	4_1	2180[12]	6,330
1_3	275[12]	5,439	2_6	418	5,621	3_2	1200	6,079	4_4	1600[12]	6,204
1_5	265	5,423	2_7	400[12]	5,602	3_6	850	5,929	4_5	1230[12]	6,090
1_7	205[12]	5,312	2_9	271	5,433	3_7	696	5,843			
1_8	190	5,279	2_{10}	188	5,274	3_8	516	5,713			
1_{10}	111[12]	5,045									

3. Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung.

Die gemessenen $[\eta]$- und $\overline{M}$-Werte werden in dem üblichen doppeltlogarithmischen Diagramm aufgetragen (Abb. 7) entsprechend der Gleichung

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}^{\alpha}.$$

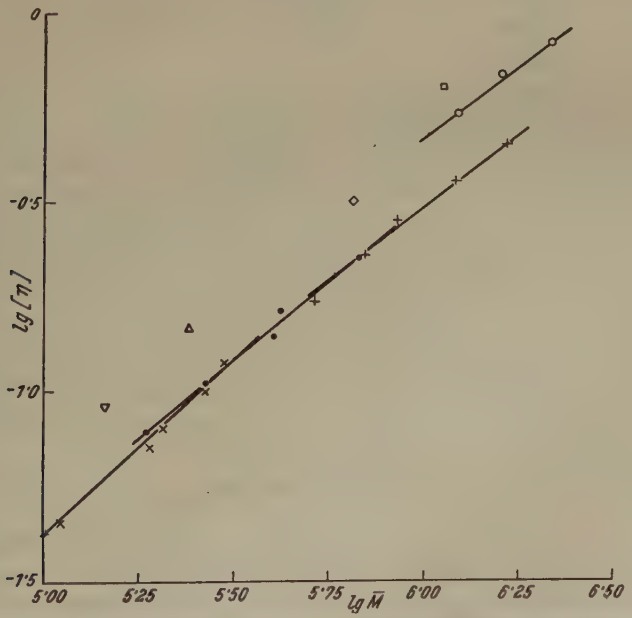


Abb. 7. lg $[\eta]$–lg $\overline{M}$ Diagramm für PS 1, 2, 3, 4 und für aus diesen gewonnene Fraktionen.
▽ PS 1 △ PS 2 ◇ PS 3 □ PS 4
—×— 1_1–1_{10} —·— 2_2–2_{10} —+— 3_1–3_8 —○— 4_1–4_5

Es ergibt sich zunächst, daß sämtliche Punkte, die Polymerisaten entsprechen, eindeutig höher liegen als die entsprechenden Fraktionen.

[12] Die bezeichneten Werte sind experimentell in MÄK-Aceton gemessen, alle anderen sind mit Hilfe des aus Abb. 6 interpolierten Δ lim-Wertes korrigiert.

Das ist zweifellos durch die größere Inhomogenität der Polymerisate bedingt[13]. Da unsere Polymerisate sämtliche unter kinetisch sauberen Reaktionsbedingungen entstanden sind, ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie eine analoge Verteilungsfunktion besitzen und daher in ihrer $[\eta]$-$\bar{M}$-Beziehung übereinstimmen[14]. Nur PS 4 scheint etwas stärker abzuweichen. Allerdings ist der Unterschied, besonders in Anbetracht der bei diesem höchstmolekularen Polymerisat geringeren Genauigkeit der osmotischen Messungen, zu klein, um konkrete Schlüsse auf Abweichungen im Polymerisationsmechanismus, bzw. in der Verteilungsfunktion bei der tiefen Temperatur zu gestatten.

Die Fraktionen von PS 1, 2, 3 ergeben ein einigermaßen einheitliches Bild. Die Punkte liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf Geraden, wobei die entsprechenden Gleichungen durch

$$\text{PS } 1_1 \text{ bis } 1_{10} \ldots [\eta] = 9{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{M}^{0{,}93},$$

$$\text{PS } 2_2 \text{ „ } 2_{10} \ldots [\eta] = 2{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}^{0{,}84},$$

$$\text{PS } 3_1 \text{ „ } 3_8 \ldots [\eta] = 6{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}^{0{,}78}$$

dargestellt werden[15].

[13] Vgl. die analogen Verhältnisse bei Polyvinylacetat: *R. H. Wagner*, J. Polymer Sci. **2**, 21 (1947).

[14] $[\eta]$-$\bar{M}$-Beziehung für unfraktionierte PS-Polymerisate siehe *J. W. Breitenbach, A. Renner, H. P. Frank* und *E. Kindl*, Mh. Chem. 81, 455 (1950).

[15] Im Bereiche der PS 1-Fraktionen wurden außerdem noch folgende Versuche ausgeführt, die, um die Übersichtlichkeit von Abb. 7 nicht zu stören, nicht im Diagramm aufgetragen wurden: Es wurden zwei thermische Polymerisate bei 140° C hergestellt, das eine ein Anfangspolymerisat (analog wie PS 1), das andere ein Totalpolymerisat (praktisch 100%iger Umsatz). Beide wurden in Fraktionen zerlegt und osmotisch und viskosimetrisch gemessen. Ein meßbarer Unterschied zwischen dem Anfangs- und dem Totalpolymerisat trat nicht auf, beide fallen innerhalb der Meßgenauigkeit mit der doppeltlogarithmischen Geraden für PS 1-Fraktionen zusammen. Die entsprechenden Gleichungen sind

$$\text{Fraktionen des Anfangspolymerisats } [\eta] = 1{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0{,}92},$$

$$\text{„ „ Totalpolymerisats } [\eta] = 9{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot M^{0{,}93}.$$

In der schon erwähnten vorläufigen Mitteilung[9] haben wir bei linearer Extrapolation der π/c-Werte in MÄK für die $[\eta]$-$\bar{M}$-Beziehung von Fraktionen eines thermischen 100° C-Polymerisats einen Exponenten von 0,57 erhalten. Durch Anwendung der in dieser Arbeit gefundenen Korrekturen erhöht sich dieser Wert auf 0,72, was immer noch deutlich von dem jetzt für fast analoge Fraktionen gefundenen Wert von 0,84 abweicht. Wir halten zwar die jetzt gefundenen Werte für wesentlich genauer, es ist aber anderseits sicher, daß auch bei der gegenwärtigen Meßgenauigkeit die Neigung der doppeltlogarithmischen Geraden immer noch mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet ist.

Jedenfalls sinkt der Exponent α auch in den extremsten MÄK-Methanol-Gemischen nicht unter 0,5, wenn man ein $\alpha = 0{,}84$ in Toluol zugrunde

Die Verhältnisse bei dem sehr hochmolekularen PS 4 und dessen Fraktionen sind offenbar nicht ohne weiteres mit PS 1, 2, 3 zu vergleichen. Eine mögliche Ursache hierfür wäre, daß die molekulare Uneinheitlichkeit von PS 4 infolge der niedrigen Polymerisationstemperatur und des extrem hohen Molgewichtes stärker wäre als in den anderen Fällen und dementsprechend auch die Uneinheitlichkeit der Fraktionen, von denen hier nur sieben getrennt wurden (begründet durch die relativ geringe Menge des entstandenen Polymerisats). Die Fraktionen sind hier wahrscheinlich auch deswegen weniger scharf, weil die Fraktionierung sehr hochmolekularer Produkte aus rein experimentellen Gründen wesentlich schwieriger ist als bei Polymerisaten mit niedererem Polymerisationsgrad.

Sowohl PS 4 als auch dessen Fraktionen liegen in Abb. 7 höher als die übrigen und die Differenz der $[\eta]$-Werte vom Polymerisat und einer entsprechenden Fraktion mit gleichem $\overline{M}$ ist geringer. Unglücklicherweise konnten gerade von diesen Fraktionen nur drei gemessen werden, noch dazu lauter relativ hochmolekulare, so daß die $[\eta]$-$\overline{M}$-Beziehung hier wesentlich unsicherer ist als in den anderen Fällen. Selbstverständlich sind auch die nach der osmotischen Extrapolationsmethode gewonnenen $\overline{M}$-Werte im Bereich sehr hoher Molgewichte ungenauer als bei niedermolekulareren Produkten. In Anbetracht dieser Verhältnisse sind wir der Ansicht, daß bei sorgfältigster Fraktionierung und Zerlegung in wesentlich mehr als 7 Fraktionen die Konstante K wahrscheinlich stark erniedrigt werden könnte und unter der Voraussetzung, daß die Fraktionen von PS 4 ähnlich einheitlich wären wie die von PS 1, 2, 3, die $\lg[\eta]$-$\lg\overline{M}$-Gerade einen sinngemäßen Anschluß an die Fraktionen von PS 3 finden könnte.

Aus den wenigen Meßpunkten der verwendeten Fraktionen ergibt sich vorläufig

$$\text{PS } 4_1 \text{ bis } 4_5 \ldots [\eta] = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \cdot \overline{M}^{0{,}76}.$$

Wir werden in nächster Zeit versuchen, den Einfluß der molekularen Uneinheitlichkeit auf die $[\eta]$-$\overline{M}$-Beziehung systematisch zu untersuchen.

Es ergibt sich ferner aus Abb. 7, daß der Exponent α mit abnehmender Polymerisationstemperatur von 0,93 bis 0,76 abnimmt, während K sich im entgegengesetzten Sinn ändert. Dieser Befund steht in qualitativer Übereinstimmung mit *Alfrey*, *Bartovics* und *Mark*[2], allerdings ist es in unserem Fall sehr zum Unterschied von den genannten Autoren so, daß die $\lg[\eta]$-$\lg\overline{M}$-Geraden für verschiedene Polymerisationstemperaturen aneinander anschließen (mit Ausnahme von PS 4), so daß es ohne weiteres

---

legt. Die in der vorläufigen Mitteilung[9] behauptete Diskrepanz mit der Theorie ist also nicht vorhanden.

möglich wäre, sämtliche Meßpunkte miteinander durch eine schwach gekrümmte Kurve zu verbinden, deren Tangente im Bereich der PS 1-Fraktionen eine Neigung von 0,93 und im Bereich der PS 3-Fraktionen eine solche von 0,78 hätte.

Die theoretische Deutung der erhaltenen $[\eta]$-$\bar{M}$-Beziehung ist verschieden, je nachdem, ob man auf den kontinuierlichen Kurvenzug oder auf die lineare Abhängigkeit innerhalb einer Polymerisationstemperatur das Hauptgewicht legt. Da unsere Versuchsergebnisse keine eindeutige Entscheidung gestatten, sollen beide Möglichkeiten kurz diskutiert werden.

Im ersten Fall bestünden keine strukturellen Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Temperaturen polymerisierten Produkten. Die Ursache der kontinuierlichen Abnahme der Neigung von 0,93 bis 0,78 wäre dann in dem mit zunehmendem Molgewicht abnehmenden Durchspülungsgrad des Molekelknäuels zu suchen[16]. Nach Überlegungen von *Flory* kann diese Abnahme von α durch Zunahme des sogenannten Eigenvolumseffektes der Kettenmolekel annähernd kompensiert werden, so daß α über den ganzen Molgewichtsbereich konstant bleibt[17]. Es ist jedoch keineswegs sicher, daß diese Kompensation eine vollständige ist; in unserem Falle hieße das, daß die Abnahme von α infolge Abnahme des Durchspülungsgrades nur zum Teil durch den Eigenvolumseffekt kompensiert wird.

Der zweite Fall würde bedeuten, daß die Polymerisationstemperatur bzw. die Polymerisationsgeschwindigkeit einen charakteristischen Einfluß auf die innere Struktur des Polymeren ausübt. Die Möglichkeit von Kettenverzweigungen sowie den Einfluß, den eine Änderung der sogenannten Kopf-Schwanz-Struktur (head-tail) ausüben könnte, glauben wir ausschließen zu können. Es bleibt dann noch immer die Möglichkeit einer Stereoisomerie, wie bereits *Huggins*[18] zur Erklärung der Ergebnisse von *Alfrey*, *Bartovic* und *Mark* vorgeschlagen hat und wie sie in offenbar besonders deutlicher Form an unter gewissen Bedingungen hergestellten Polyvinylisobutyläthern aufzutreten scheint[19]. Eine derartige Isomerie kann bei allen Polyvinylderivaten vom Typus $(—CH_2—\overset{\times}{C}HR—)_x$ am asymmetrischen $\overset{\times}{C}$-Atom auftreten, und zwar in dem Sinne, daß die asymmetrischen $\overset{\times}{C}$-Atome entweder d- oder l-Konfiguration besitzen. Als Extremfälle wäre dann folgendes denkbar:

[16] *P. Debye* und *A. M. Bueche*, J. chem. Physics **16**, 573 (1948).
[17] *P. J. Flory*, J. chem. Physics **17**, 303 (1949).
[18] *M. L. Huggins*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1991 (1944).
[19] *C. E. Schildknecht*, *S. T. Gross*, *H. R. Davidson*, *J. M. Lambert* und *A. O. Zoss*, Ind. Engng. Chem. **40**, 2104 (1948). — *C. E. Schildknecht*, *S. T. Gross* und *A. O. Zoss*, ibid. **41**, 1998 (1949).

Eine Kette, deren $\overset{\times}{\text{C}}$-Atome alle einheitlich d- bzw. l-Konfiguration hätten, oder eine Kette mit regelmäßig alternierenden d- und l-$\overset{\times}{\text{C}}$-Atomen. Es läßt sich mit Hilfe von Molekülmodellen leicht einsehen, daß derartige Unterschiede einen starken Einfluß auf die Rotationsmöglichkeit der Kettenglieder und damit auch auf die Knäuelung der Kette ausüben. Es ist hier vielleicht angebracht festzustellen, daß bei Polyisobutylen, das dem Typus $(\text{—}CH_2\text{—}C\overset{\times}{R}_2\text{—})_x$ entspricht und kein $\overset{\times}{\text{C}}$-Atom enthält, die Beziehung $\lg [\eta] = \lg \bar{M}$ für unter verschiedensten Bedingungen erhaltene Fraktionen in einem weiten Molgewichtsbereich tatsächlich linear ist[20]. Es dürfte allerdings sehr schwierig sein, diese Verhältnisse bzw. deren Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bzw. der Kettenwachstumsgeschwindigkeit und ihren Einfluß auf die Form der Fadenmolekel zu untersuchen und direkt zu beweisen.

H. Mark hat den Vorschlag von *Huggins* aufgegriffen und angedeutet, daß er in folgenden Umständen eine mögliche Erklärung für die Abhängigkeit von α von der Polymerisationstemperatur sieht[21]: Er nimmt an, daß aus energetischen Gründen nur Ketten mit alternierender d-l-Konfiguration entstehen und daß bei großer Kettenwachstumsgeschwindigkeit die Knäuelung der Ketten stärker ist, als es den energetischen Gleichgewichtslagen der Kettenglieder entspricht. Diese energetisch ungünstigen Stellungen sind gewissermaßen eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände, die infolge der Höhe der zu überwindenden Energiewälle bei Normaltemperatur fixiert sind. Diese Ansicht hätte zur Folge, daß die Knäuelung der Molekel um so stärker ist, je größer die Kettenwachstumsgeschwindigkeit ist, das heißt α müßte mit steigender Polymerisationstemperatur abnehmen, während das Gegenteil der Fall ist. Anderseits kann man auch aus den größenordnungsmäßig bekannten Torsionsfrequenzen der C—C-Bindungen[22] und der Höhe der Energiewälle abschätzen, daß bei allen unseren Polymerisationstemperaturen die Gleichgewichtskettenkonfiguration mit Sicherheit eingestellt ist und daß daher dieser Erklärungsversuch für das Verhalten der Polystyrole nicht zutrifft[23].

4. Zusammenfassung.

1. Es wurden thermische Anfangspolymerisate von Polystyrol bei 20, 60, 100, 140° C hergestellt und in Fraktionen zerlegt.

[20] *P. J. Flory*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 372 (1943).

[21] *H. Mark*, Anal. Chem. **20**, 104 (1948).

[22] *Mizushima, Morino, Watanabe, Simanouti* und *Yamaguchi*, J. chem. Physics **17**, 591 (1949).

[23] Auch die Verbrennungswärme von Polystyrolen erweist sich als unabhängig von der Polymerisationstemperatur. Vgl. *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, Mh. Chem., im Druck.

2. Es wurde der osmotische Druck π in MÄK gemessen. Es ergibt sich, daß eine lineare Extrapolation der π/c-Werte zur Bestimmung von $\overline{M}$ nicht zulässig ist. Es wurden daher MÄK-Aceton-Gemische verwendet, in denen π/c fast unabhängig von der Konzentration c ist. Es wurde die Differenz der linear extrapolierten Grenzwerte in MÄK und im Gemisch systematisch untersucht.

3. Es wurde die Grundviskosität $[\eta]$ in Toluol gemessen. Es ergibt sich, daß in der Beziehung $[\eta] = K \cdot \overline{M}^{\alpha}$ die Größe von K von der molekularen Einheitlichkeit des Polymeren abhängt. Außerdem nimmt K mit steigender Polymerisationstemperatur zu ($9{,}3 \cdot 10^{-7}$ bis $1{,}3 \cdot 10^{-5}$), während α abnimmt (0,93 bis 0,76).

4. Es werden zwei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten der beobachteten $[\eta]$-$\overline{M}$-Beziehung diskutiert.

Über Aralkylaminothiole und deren Umsatz mit Schwermetallsalzen.

(Zugleich 12. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine[1]).

Von

H. Bretschneider und W. Klötzer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 12. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

In einer vorangehenden Mitteilung[2] war von uns über die Darstellung einer Reihe von Aralkylaminodisulfiden berichtet worden, bei welchen die Stufe der Aralkylaminothiole durchlaufen wurde. Die leicht oxydablen Aralkylaminothiole wurden zunächst nicht näher untersucht, da deren Zersetzlichkeit besonders in der oxyarylierten Reihe und dort besonders bei Vertretern mit nicht tertiärer Aminogruppe größere Schwierigkeiten bei der Reindarstellung und Befreiung von Nebenprodukten erwarten ließ. Für die Reindarstellung der Aralkylaminothiole aus Gemischen mit ihren Oxydationsprodukten (Disulfiden) kamen vornehmlich zwei Methoden in Frage:

1. Salzbildung der Thiole mit Schwermetallen und Zerlegung derselben mit H_2S (vgl. Isolierung von Glutathion mit Cu_2O)[3].

2. Abtrennung der leichter flüchtigen Thiolbasen durch Vakuumdestillation. Diese Methode führte bei den anschließend beschriebenen, nicht hydroxylierten Aralkylaminothiolen am raschesten zum Ziel, kam aber für die Darstellung der 4-oxyarylierten Verbindungen von vornherein nicht in Frage, da bei diesen schon die Stammcarbinole, wie Sympatol und Adrenalin, auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar sind.

---

[1] 11. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 385 (1950).

[2] 10. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 372 (1950).

[3] *G. Hopkins*, Biochemic. J. **15**, 286 (1921); J. biol. Chemistry **84**, 657 (1929).

Bei Versuchen hingegen, aus Lösungen der rohen *Oxyaralkylaminothiole* mit Schwermetallverbindungen, wie Sublimat, Fällungen zu erzielen, resultierten aber nur Fällungen des $Hg(HgS)_2Cl_2$-Komplexes; diese Beobachtung steht im engsten Zusammenhang mit der in der vorigen Mitteilung[2] erwähnten Reaktion der raschen Silbersulfidbildung bei Einwirkung von Silbersalz auf Lösungen der Oxyaralkylaminodisulfide. Auf Grund dieser Befunde wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen.

Zur Herstellung des *1-Mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthan* (I) und des (—)-1-Mercapto-1-phenyl-2-methylaminopropan (II) wurden die entsprechenden Thioschwefelsäuren, Dimethylamino-methyl-benzyl-thioschwefelsäure und (—)-Methylamino-äthyl-benzyl-thioschwefelsäure[4] der heißen Hydrolyse mit verd. Salzsäure unterworfen, die rohen Aralkylaminothiole aus der alkalisierten Hydrolysenlösung extrahiert und durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei im Destillationsrückstand die entsprechenden Disulfidbasen hinterblieben.

1-Mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthan (I) konnte als Base ($Sdp._1$: 80°) nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Base zeigt im Gegensatz zur unten beschriebenen isomeren Base (II) keine Zersetzungserscheinungen. Das kristallisierte Hydrochlorid zeigt die für ein Thiol zu erwartende starke Natriumnitroprussidreaktion auf Sodazugabe und bei der Jodtitration nach *Lucas* und *King*[5] fast den erwarteten Verbrauch des Oxydationsmittels. (Über Metallverbindungen dieser Base siehe weiter unten.) Die aus dem Destillationsrückstand gewonnene *Disulfidbase* wurde durch Kristallisation und Hochvakuumdestillation gereinigt (Schmp. 85°). Ein aus gereinigter Base dargestelltes Sulfat zeigte den Schmp. von 146°. Es erwies sich als ident mit dem in der vorhergehenden Arbeit[2] direkt dargestellten Disulfidsulfat desselben Schmelzpunktes.

(—)-*1-Mercapto-1-phenyl-2-N-methylaminopropan (II)*. Diese Base kristallisiert aus dem frisch destillierten Öl (Schmp. zirka 48°), zersetzt sich aber unter Verschmierung und H_2S-Entwicklung. Wir möchten diesen Unterschied gegen die obige Base auf die Anwesenheit von Wasserstoff an der Aminogruppe zurückführen. Das kristallisierte Hydrochlorid zeigt ein $[\alpha]_D^{20} = -82°$, was mit Erfahrungen anderer[6,7] übereinstimmt, wonach der Übergang zum Disulfid mit einer starken Vergrößerung der Drehung in negativer Richtung einhergeht. Das entsprechende Disulfid-hydrochlorid (Ephedrindisulfid) dreht $[\alpha]_D = -168°$. Die qualitativen und quantitativen Reaktionen dieses Thiols sind wie beim obigen Beispiel beschrieben.

---

[4] 9. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 31 (1950).
[5] *C. C. Lucas* und *E. J. King*, Biochemic. J. **26**, 2076 (1932).
[6] *A. Fredga*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 289 (1938).
[7] *Th. Bersin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1015 (1938).

Metallverbindungen des 1-Mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthans.

Silbermercaptid der *(I)-Base (III).* Durch Zugabe einer wäßr. Lösung von (I)-Hydrochlorid (pH 5 bis 6) zur äquival. Menge Silbernitratlösung wird nach vorübergehender Trübung (Silberchlorid) schließlich eine klare, sauer reagierende (pH 2 bis 3)-Lösung erhalten. Auf Ammoniakzugabe fällt eine gelbliche, amorphe, silberhaltige Base (Zers. ab 85° unter Dunkelfärbung). Ein aus dieser Base dargestelltes, wahrscheinlich amorphes Sulfat (Zers. bei 135 bis 140° unter Schwarzfärbung) gibt lichtempfindliche Lösungen, jedoch etwas weniger sensibel als solche des Hydrochlorids. Die Bindung des Silbers ist so fest, daß sie durch Chlorionzugabe nicht gelöst wird und mit dem höchstempfindlichen p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin keine Reaktion eintritt. Wohl aber wird durch H_2S sofort eine Fällung erzielt.

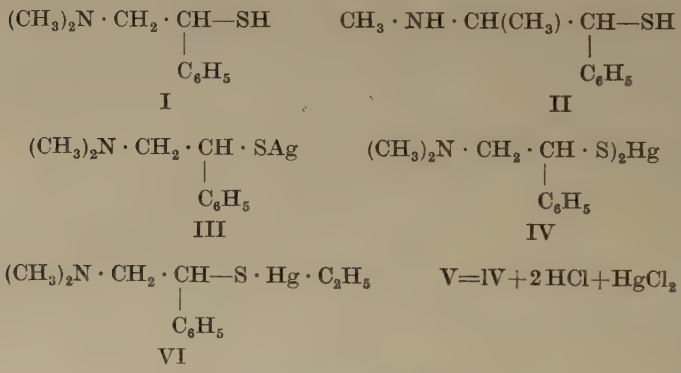
Mercuri-bis-(-1-mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthan) (IV). Durch Vereinigung der wäßr. Lösung von 2 Mol (I)-Hydrochlorid und 1 Mol Sublimat entsteht im Gegensatz zur Disulfidbase keine bleibende Fällung. Die durch Lauge abgeschiedene Mercaptoquecksilberbase konnte kristallisiert erhalten werden und schmilzt bei 160° u. Zers. An wasserlöslichen Salzen wurde das Sulfat und das Hydrochlorid dargestellt, die beide stark hygroskopisch sind. Aus den wäßr. neutral reagierenden Lösungen dieser Salze kann die Base unverändert gefällt werden. Die Lösungen sind Licht- und Lufteinfluß ausgesetzt, mehrere Tage haltbar. Zur Beurteilung der Bindungsfestigkeit der Quecksilberschwefelbindung ist folgendes zu sagen: Mit Jodkali wird aus der wäßr. Lösung kein rotes Quecksilberjodid gefällt. Der nicht untersuchte, dabei entstehende Niederschlag ist rein weiß. Mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin tritt keine Reaktion ein. H_2S in saurer Lösung ruft jedoch sofortige Fällung von Quecksilbersulfid hervor. Überschüssiges Sublimat in der Lösung des Chlorides gibt eine amorphe, weiße, bei 90 bis 100° schmelzende Fällung des Quecksilberdoppelsalzes (V), welches mit Alkali zu Quecksilberoxyd und oben genannter Base gespalten wird.

1-Äthyl-mercuri-mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthan (VI). Aus der in Methanol bereiteten Lösung äquival. Mengen (I)-Base und Quecksilberäthylchlorid konnte nach kurzem Stehen das kristalline Hydrochlorid der (VI)-Base mit Äther gefällt werden. Die leicht wasserlösliche Verbindung reagiert neutral und ist in Lösung beständig. Wiederum kann mit Jodkali kein Quecksilberjodid gefällt werden und auch p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin zeigt keine Reaktion. Die Reaktion mit H_2S in saurer Lösung führt etwas langsamer als bei beiden vorhin genannten Verbindungen zur Bildung des Metallsulfids.

Die Metallverbindungen III, IV und VI wurden einer orientierenden Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit in vitro unterzogen (Platten-

test), wobei nur die Quecksilberverbindungen IV und VI in der Konzentration 1 : 7500 sich als ähnlich wirkungsvoll gegen Staph. aureus und Streptococcus hämolyticus wie eine gleichverdünnte Sublimatlösung erwiesen. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Doz. Dr. *H. Hölzl* des Hygienischen Institutes der Universität Innsbruck (Vorstand Prof. Dr. *W. Hauptmann*) unseren Dank für die Prüfung aussprechen.

Formelübersicht.



I II III IV V=IV+2 HCl+$HgCl_2$ VI

Experimenteller Teil.

1-Mercapto-1-phenyl-2-N-dimethylaminoäthan-hydrochlorid (I).

50 g Dimethylamino-methyl-benzyl-thioschwefelsäure[4] wurden mit 100 ccm 10%iger HCl unter Rückfluß erhitzt. Nach 10 Min. war klare Lösung eingetreten. Man setzte das Erhitzen noch 30 Min. fort, wobei der Geruch von SO_2 wahrnehmbar war. Zur Aufarbeitung wurde das Basengemisch nach dem Alkalisieren mit Pottaschelösung in peroxydfreiem Äther aufgenommen, bei welcher Maßnahme die Bildung von H_2S eben nachweisbar war. Die Ätherlösung hinterließ 33,4 g eines Öles, welches im Vak. von 1 mm Hg bei 80° (Badtemp. 135 bis 140°) überging. Das Destillat, welches die freie Thiolbase vorstellt, war ein wasserhelles Öl von schwachblumigem Geruch, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Man nahm, um einer Oxydation vorzubeugen, sofort in Äther auf und überführte durch Zugabe von mit HCl-Gas gesättigtem Äther in das Chlorhydrat. Aus 21,5 g Destillat konnte 25,7 g Hydrochlorid vom Zersp. 190° erhalten werden. Zur Analyse wurde das Chlorhydrat aus der 3- bis 4fachen Menge Methanol unter Zugabe von Äther umgelöst, wodurch aber der Zersp. nicht erhöht wurde.

Der nach *Lukas* und *King*[5] ausgeführten Jodtitration zufolge ist die Verbindung zu 99% reines Thiol: 92,6 mg Substanz verbrauchten, in 5 ccm 1 n-Salzsäure gelöst, 4,2 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

$C_{10}H_{16}NSCl$ (217,76). Ber. N 6,43, S 14,42. Gef. N 6,26, S 14,41.

Das in Natriumnitroprussidlösung gelöste Thiolhydrochlorid gibt auf Zusatz von 1 Tropfen Sodalösung eine dunkelrotviolette Farbe.

Gewinnung der *Disulfidbase* aus dem Destillationsrückstand: Der Destillationsrückstand, welcher die Disulfidbase enthält, stellt ein viskoses

Öl von dumpfem Geruch vor, welches nach Verreiben mit Petroläther (Sdp. 40 bis 50°) sofort zur Kristallisation ansetzte. Das Kristallisat wurde abgesogen und mit wenig Petroläther von tiefer Temp. gewaschen. 8,12 g vom Schmp. 77° (23% d. Th.). Zur Analyse wurde die Substanz aus Äther-Petroläther nochmals umkristallisiert und dadurch ein konstanter Schmp. von 85° erzielt. (Ein aus der reinen Base dargestelltes Sulfat erwies sich als identisch mit einer in der vorhergehenden Arbeit[2] beschriebenen Verbindung vom Schmp. 146°.)

$C_{20}H_{28}N_2S_2$ (360,36). Ber. N 7,78, S 17,79. Gef. N 7,85, S 16,97.

(—)-1-Mercapto-1-phenyl-2-methylaminopropan (II).

13 g (—)-Methylamino-äthyl-benzyl-thioschwefelsäure[4] wurden mit 25 ccm 10%iger HCl am Rückfluß $1^1/_2$ Stdn. hydrolysiert und aus der erkalteten, mit Pottasche alkalisierten Lösung durch Äther die basischen Anteile isoliert. 9,1 g. Die bei 0,2 mm Hg vorgenommene Destillation ergab bei einer Luftbadtemp. von 80 bis 100° zunächst die ölige Fraktion der Thiolbase, welche binnen kurzem zu bei 48° schmelzenden Kristallen erstarrte. Diese sind jedoch schlecht haltbar und zersetzen sich nach kurzer Zeit unter H_2S-Entwicklung. Man stellt daher sofort durch Aufnahme in Methanol und Fällen mit ätherischer HCl das Hydrochlorid her, welches in einer Ausbeute von zirka 70%, bezogen auf die eingesetzte Thioschwefelsäure, erhalten wurde. Die nochmals aus Methanol-Äther umgelöste Verbindung zeigte einen Zersp. von 207 bis 211° und in wäßr. Lösung ein $[\alpha]_D^{20} = -83°$ (1,205 g ad 10 ccm Wasser, $\alpha = 1{,}0°$, 1-dm-Rohr).

$C_{10}H_{16}NSCl$ (217,76). Ber. N 6,43, S 14,42. Gef. N 6,19, S 14,30.

Die Thiolnatur der Verbindung ergibt sich qualitativ aus der Nitroprussidreaktion und quantitativ aus der Titration mit n/10 Jodlösung, nach welcher die Substanz zu 99% aus Thiolhydrochlorid besteht. Der ölige Destillationsrest stellt die Base des in voriger Arbeit[2] beschriebenen entsprechenden Disulfidhydrochlorids vor; das aus der hier erhaltenen Base dargestellte Hydrochlorid wurde durch Schmp. (233° u. Zers.), Mischprobe, sowie Drehung $[\alpha]_D^{20} = -165°$ (0,1151 g ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha = -1{,}90°$) mit dem in voriger Arbeit beschriebenen und analysierten Salz identifiziert. Ausbeute 2,5 g.

Metallverbindungen.

Silbermercaptid der 1-Mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthanbase (III).

1,088 g (= 0,005 Mol) Thiolhydrochlorid (I) wird in wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 0,849 g (= 0,005 Mol) Silbernitrat in einigen ccm Wasser gegeben. Es tritt zunächst eine Fällung von AgCl auf, die aber nach Zugabe des ganzen Thiols wieder verschwindet. Die Lösung zeigt keine Thiolreaktion mehr. Durch Zugabe von Ammoniak erhält man eine leichtgelbliche, amorphe Basenfällung, welche aus Säure-Ammoniak leicht umgefällt werden kann. Schmp. 85 bis 90°. Ausbeute 1,5 g = 83%. Die Base ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in Säuren und Äther.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß das aus der Ätherlösung der Base mit trock. HCl gefällte Hydrochlorid sofort durch Lichteinwirkung dunkel gefärbt wird, wurde durch Auflösen der Silberbase in etwas weniger als der berechneten Menge 2/10 n Schwefelsäure eine Sulfatlösung dargestellt. Diese wurde filtriert und im Vak. zur Trockne eingedampft. Durch nachfolgendes Lösen in abs. Alkohol und Fällen mit Äther erhielt man das Sulfat

in Form einer zunächst weißen, aber leicht gelblich werdenden, wahrscheinlich amorphen Substanz vom Schmp. 135 bis 140° und Dunkelfärbung. $(C_{10}H_{14}NSAg)_2 \cdot H_2SO_4$ (684,396). Ber. Ag 31,99. Gef. Ag 32,05 *(Carius)*.

Mercuri-bis-(1-mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthan) (IV).

1,088 g (= 0,005 Mol) Thiolhydrochlorid (I) wurden in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,678 g (= 0,0025 Mol) $HgCl_2$ (p. a.) in 15 ccm Wasser langsam versetzt, wobei nach jeder Zugabe eine weiße Fällung entstand, die durch Umschütteln zum Verschwinden gebracht werden konnte.

Nach beendeter Zugabe erhält man durch Zufügen von überschüssigem Alkali zu der nunmehr sauren Lösung eine reinweiße Fällung, die entweder filtriert oder ausgeäthert werden kann. Ausbeute 1,4 g, Schmp. 145°. Zur Analyse wurde die Alkalifällung ausgeäthert, die Ätherlösung verdampft, der Rückstand mit destilliertem Wasser digeriert, abgesogen und bei 5[illegible] über P_2O_5 im Vak. getrocknet. Weiße Kristalle, Schmp. 152 bis 155° u. Zers.

$C_{20}H_{28}N_2S_2Hg$ (561,17). Ber. Hg 35,75, S 11,42, N 4,90.
Gef. Hg 35,34, S 11,26, N 4,77.

Das aus Ätherlösung mit HCl-Gas gefällte Bishydrochlorid sowie das Sulfat sind stark wasseranziehend, jedoch geben beide Salze klare, neutrale Lösungen.

Die oben genannte, bei der Zugabe von Sublimat zur Thiollösung vorübergehend zu beobachtende Fällung rührt von einer Komplexverbindung (V) her, hervorgerufen durch örtlichen Überschuß an Sublimat. Dasselbe Quecksilberdoppelsalz (V) ist erhältlich in wäßr. Lösung durch Zusatz eines Überschusses an Quecksilber(II)-chlorid. Diese Verbindung ist in konz. HCl löslich, ergibt aber beim vorsichtigen Fällen in der Kälte mit Alkali (Eintropfen der Salzsäurelösung in überschüssiges Alkali bei — 5°) eine Mischung von Quecksilberoxyd und Mercuribase (IV). Durch Versetzen von bereits isolierter Base (IV) in verd. salzsaurer Lösung mit überschüssigem Sublimat erhält man gleichfalls die Komplexverbindung (V).

Die Analyse ergab einen für ein aus 1 Mol Base (IV) und $HgCl_4$ zusammengesetztes Komplexsalz stimmenden Wert.

$(C_{20}H_{30}N_2S_2Hg)^{++}(HgCl_4)^{--}$ (905,61). Ber. Hg 44,30. Gef. Hg 44,03 *(Carius)*.

1-Äthylmercuri-mercapto-1-phenyl-2-dimethylaminoäthan (VI) — Hydrochlor.

0,905 g (= 0,005 Mol) frisch destillierter Thiolbase (I) wurden in 10 ccm abs. Methanol gelöst und mit 1,325 g Äthylquecksilberchlorid[8] (0,005 Mol) versetzt. Es geht sofort alles in Lösung (Äthylquecksilberchlorid ist für sich in Methanol wesentlich schwerer löslich). Dann wurde noch 1 Std. stehen gelassen und dann auf Thiol geprüft. Der Befund war negativ. Die methanolische Lösung wurde sodann auf etwa 5 ccm eingeengt und mit Äther versetzt, wodurch ein farbloses Öl ausfiel. Durch mehrmaliges Dekantieren mit abs. Äther und Reiben mit dem Glasstab konnte dieses zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute 2,1 g, 94% d. Th., Schmp. 110° (Zers.).

Durch Umkristallisieren aus wenig Methanol-Äther erhält man die Substanz rein (Schmp. 115°). Die Substanz löst sich neutral in Wasser. Stickstoff- und Schwefelbestimmung lieferten sehr genau stimmende Werte, der Quecksilberwert liegt jedoch beträchtlich zu tief.

$C_{12}H_{20}NClSHg$ (436,48). Ber. Hg 44,94, N 3,13, S 7,18.
Gef. Hg 38,00, N 3,00, S 7,18.

[8] *K. H. Slotta*, J. prakt. Chem. (2), **120**, 273 (1928).

Über Dibenzyldisulfidmonoxyd, β-(α-Aminopropionsäure)-benzyldisulfid, sowie über einen Vergleich des Umsatzes eines Disulfides und eines tertiären Amins mit aktivem Sauerstoff.

Von

H. Bretschneider und **W. Klötzer.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 21. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Monoxyde von Disulfidsystemen erregten in neuerer Zeit Interesse, als Arbeiten von *Cavalitto*[1] und *Stoll*[2] zeigten, daß im Knoblauch (Allium sativum) ein S-Allylcysteinsulfoxyd enthalten ist, welches Alliin (I) genannt wurde[2]. Dieses ist nur bei schonender, fermentative Prozesse ausschließender Aufarbeitung erhältlich und selbst bakteriologisch indifferent. Es stellt die Muttersubstanz eines Allicin (II) genannten Stoffes vor, welcher als Diallyl-disulfid-monoxyd (Allylester der Allylthiosulfinsäure) erkannt wurde und auch synthetisch erhalten werden konnte. Allicin erwies sich als stark antibakteriell wirksam[3].

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}SO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \cdot {}^1\!/_2\, H_2O$$

(I)

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}SO{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

(II)

Die Synthese einer größeren Anzahl arylsubstituierter Cystaminderivate[4] der allgemeinen Formel

$$(Ar \cdot \underset{\displaystyle S-}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot NR_2)_2$$

[1] *C. J. Cavallito*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1952 (1944).

[2] *A. Stoll*, Helv. chim. Acta **31**, 189 (1943).

[3] *C. J. Cavallito*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1956 (1944).

[4] *H. Bretschneider*, 10. Mittlg. über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine, Mh. Chem. **81**, 372 (1950).

veranlaßte uns zu versuchen, Monoxyde der S—S-Brücke in diesen substituierten Cystaminderivaten darzustellen. Es sei vorweggenommen, daß dies nicht gelang.

Für Vorversuche sollte das Monoxyd des Dibenzyldisulfids dargestellt werden. Diese Verbindung (III) ist im Gegensatz zu dem schon 1912 von *Smythe*[5] dargestellten Dioxyd (IV bzw. IVa) vom Schmp. 108° nicht bekannt[6].

$C_6H_5—CH_2—SO—S—CH_2—C_6H_5$ (III)

$C_6H_5—CH_2—SO—SO—CH_2—C_6H_5$ (IV)

$C_6H_5—CH_2—SO_2—S—CH_2C_6H_5$ (IVa)

Als beste Darstellung für das Monoxyd (III) ergab sich die Oxydation des Disulfids mit einem Äquivalent Benzopersäure in Chloroform, wobei (III) in Ausbeuten von etwa 65% anfällt. Geringere Ausbeuten wurden in Eisessig mit H_2O_2 erhalten. Es zeigte sich, daß bei letzterer Arbeitsweise in verdünnterer Lösung und bei tieferer Temperatur ein Gemisch von Monoxyd bzw. Dioxyd (15 bzw. 22% d. Th.) erhalten wird. Das Disulfidmonoxyd (III) stellt weiße Kristalle vom Schmp. 86° dar. Bemerkenswert ist eine stark reizende Wirkung auf die Schleimhäute. Das Monoxyd ist eine recht unbeständige Substanz und im trockenen Zustand nur etwa 1 Monat haltbar, im Gegensatz zu dem durchaus beständigen Disulfid und Disulfiddioxyd. Bei seiner Zersetzung zerfließt es unter Bildung eines rötlichen Harzes. Ähnliche Zersetzungserscheinungen beobachtet man bei seinem Schmp. und nach Passieren einer Benzollösung durch Aluminiumoxyd. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht näher untersucht, weswegen auch nicht gesagt werden kann, ob eine denkbare Disproportionierung zu Disulfid und Disulfiddioxyd eintritt. Relativ beständig erweist sich die Verbindung beim Erwärmen mit Eisessig oder alkohol. Schwefelsäure. Alkalien in Alkohol hingegen wirken unter Thiolbildung und Dunkelfärbung bei 50° rasch ein, wobei aber keine SO_2-Bildung beobachtet werden konnte, wie sie *Cavallito* am Allicin sah. Vermutlich sind die Zersetzungserscheinungen beim Lagern in Glasgefäßen und am Aluminiumoxyd ebenfalls als *Alkali*wirkung zu deuten.

Die Einwirkung von Reduktionsmitteln führt unter gelinden Bedingungen zum Disulfid zurück. Beim Eintragen von schwefelsaurer

[5] *J. A. Smythe*, J. chem. Soc. London **1912**, 101. — Vgl. auch *S. W. Lee*, Chem. Zbl. **1940 I**, 3645.

[6] Eine endgültige Entscheidung zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Formel des Disulfiddioxyds ist unseres Wissens nicht geführt worden. Der asymmetrischen dürfte der Vorzug zu geben sein. Vgl. *H. Gilman*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 851 (1925).

Jodkalilösung in die Alkohollösung der Substanz kann die Reduktion durch Titration des ausgeschiedenen Jods quantitativ verfolgt werden.

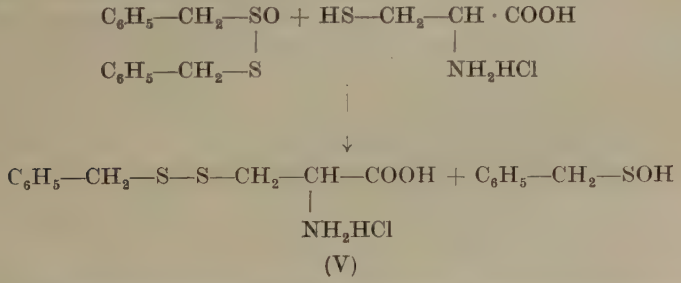
$$C_6H_5—CH_2—S—SO—CH_2—C_6H_5 +$$
$$+ 2\,HJ \rightarrow C_6H_5—CH_2—S—S—CH_2C_6H_5 + H_2O + J_2$$

Mit neutralem Sulfit (1 Mol) in wäßr. alkohol. Lösung wurde bei 75° quantitative Bildung des Disulfids beobachtet:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 +$$
$$+ Na_2SO_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + Na_2SO_4$$

(Disulfid selbst reagiert unter gleichen Bedingungen mit Überschuß an Natriumsulfit unter Thiolbildung.) Diese an Disulfiden durch Sulfit zu beobachtende Spaltung der Disulfidbrücke zu Thiol und Thioschwefelsäure (Reaktion nach *Schöberl*), welche am Sulfoxyd (III) zur Benzylsulfensäure und Benzylthioschwefelsäure führen könnte, tritt somit nicht ein. Durch Oxydationsmittel ist die Verbindung in das Disulfiddioxyd (IV) verwandelbar, wozu man am besten in Eisessig mit H_2O_2 bei 55° arbeitet. Weniger gut erfolgt die Weiteroxydation mit Benzopersäure in Chloroform.

Der Umsatz des Allicins mit *Cystein* wurde von *Cavallito*[3] bearbeitet und als Deutung für die bakteriologische Wirksamkeit des Allicins herangezogen. Auch das hier beschriebene Disulfidmonoxyd setzt sich in alkohol. Lösung mit Cysteinhydrochlorid um, unter Bildung von β-(α-Aminopropionsäure)-benzyldisulfid (V), welches als Chlorhydrat vom Schmp. 175 bis 180° durch Fällen der alkohol. Lösung mit Äther isoliert wurde. Vermutlich tritt folgende Reaktion ein:



(V)

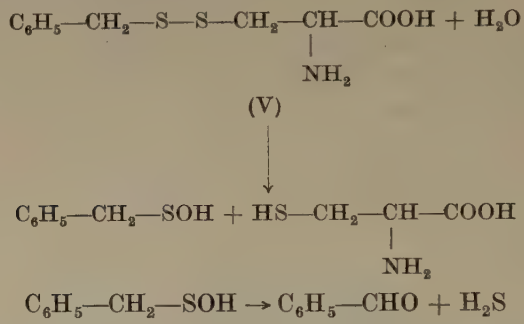
Die in dieser Reaktionsgleichung aufscheinende Benzylsulfensäure wurde nicht sichergestellt.

An Reaktionen der neuen Aminodisulfidsäure (V), die für ihre Konstitution beweisend sind, sind zu nennen:

Bei alkalischer Hydrolyse von (V) nach *Schöberl*[7] können H_2S bzw. Benzaldehyd (als Bleisulfid bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazon) nachge-

[7] *A. Schöberl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1545 (1934).

wiesen werden. Daneben kann qualitativ noch das Auftreten einer Thiolgruppierung nachgewiesen werden, so daß die Gesamtreaktion der Hydrolyse folgendes Bild ergibt:



$$C_6H_5—CH_2—S—S—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH + H_2O$$

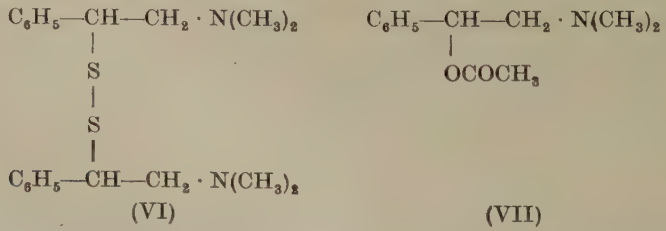
(V)

$$C_6H_5—CH_2—SOH + HS—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

$$C_6H_5—CH_2—SOH \rightarrow C_6H_5—CHO + H_2S$$

Für Zwecke der bakteriologischen Prüfung[8] mußte das Dibenzyldisulfidmonoxyd in Wasser unter Zusatz von Alkohol gelöst werden. Es zeigte (im Gegensatz zum leicht wasserlöslichen Allicin) in der Konzentration von 1 : 25000 keine Wirkung auf Staphylococcus aureus und Coli (Lochplattentest). Dies scheint bemerkenswert, weil die von *Cavallito* als Erklärung für die Wirksamkeit des Allicins angenommene Reaktion mit Cystein, wie eben erwähnt, beim Umsatz von (III) mit Cystein sicher nachgewiesen werden konnte.

Nach der Darstellung und Untersuchung von (III) wurde der Frage nach der partiellen Oxydierbarkeit der Disulfidgruppierung im Bis-dimethylamino-methyl-benzyl-disulfid[4] (VI) nähergetreten. Zur Verfolgung der relativen Sulfoxyd- und N-Oxydbildung wurde Dibenzyldisulfid einerseits und Dimethylamino-methyl-phenyl-carbinolacetat[9] (VII) anderseits gewählt. Versuche zeigten, daß die Bildungsgeschwindigkeit des S-Oxyds in Chloroform durch Benzopersäure größer ist als die des N-Oxyds.



$$C_6H_5—\underset{\displaystyle S\\ \displaystyle |\\ \displaystyle S}{\underset{|}{CH}}—CH_2 \cdot N(CH_3)_2$$

(VI)

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2 \cdot N(CH_3)_2$$

(VII)

Die Oxydationsgeschwindigkeit beider Verbindungen differiert anfänglich wenig, jedoch ist für den völligen Verbrauch eines Sauerstoffatoms

[8] Für die bakteriologische Prüfung möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dozent Dr. *H. Hölzl* des Hygienischen Institutes der Universität Innsbruck (Vorstand Prof. Dr. *W. Hauptmann*) unseren Dank aussprechen.

[9] *H. Bretschneider*, Mh. Chem. **76**, 368 (1946).

durch die tertiäre Aminogruppe fast die doppelte Reaktionszeit erforderlich als für die Oxydation des Disulfidsystems.

Trotz dieser Befunde, welche die Darstellung eines S-Monoxyds von (VI) als prinzipiell möglich erscheinen lassen, gelang es nicht, eine solche Verbindung aus den verschiedenen Oxydationsansätzen herauszuarbeiten.

Experimenteller Teil.

(Versuche von *W. Klötzer*.)

Bildung des Dibenzyldisulfiddioxyds (IV) (Versuch 1) und des Dibenzyldisulfidmonoxyds (III) neben (IV) (Versuch 2) bei Oxydation des Disulfids mit Perhydrol-Eisessig.

Versuch 1. 0,4927 g Dibenzyldisulfid (0,002 Mol) wurden in 7 ccm Eisessig gelöst und mit einer einem aktiven O-Atom entsprechenden Eisessiglösung von Perhydrol (1 ccm) langsam versetzt und 90 Min. bei Zimmertemp. reagieren gelassen (Verbrauch des Oxydationsmittels). Dann wurde bei 50° im Vak. der Eisessig abgezogen. Es hinterblieb ein braungefärbter, mit Kristallen durchsetzter Rückstand. Der Rückstand wurde aus siedendem Äther umgelöst (Dibenzyldisulfid ist bereits in kaltem Äther sehr leicht löslich). Kristalle vom Schmp. 104°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther zeigte die Verbindung einen Schmp. von 107°. Ausbeute: 0,21 g. Das Produkt ist identisch mit dem von *Smythe*[5] durch Oxydation mit H_2O_2 in Alkohol erhaltenen Dibenzyldisulfoxyd vom Schmp. 108°. Die geringe Ausbeute an IV ist durch die Verwendung von nur 1 Grammatom Sauerstoff erklärlich, weil bei diesem Versuch das *Monoxyd* angestrebt wurde. Monoxyd (III) neben Dioxyd (IV) wurden hingegen bei gleicher Menge Oxydationsmittel beim Arbeiten in *verdünnterer* Lösung isoliert (siehe nächster Versuch).

Versuch 2. 1,2318 g (0,005 Mol) Dibenzyldisulfid wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. mit 12,5 ccm eines einem O-Atom entsprechenden Eisessig-Perhydrol-Gemisches versetzt. Nach 90 Min. wurde eine Probe entnommen, die noch starke H_2O_2-Reaktion zeigte. Beim Verdünnen mit Wasser entstand eine weiße Fällung (Schmp. 69 bis 70°), die als Dibenzyldisulfid identifiziert wurde. — Die Hauptmenge der Eisessiglösung blieb bei Zimmertemp. noch 36 Stdn. stehen, nach welcher Zeit nur mehr Spuren von aktivem Sauerstoff nachgewiesen werden konnten. Die Eisessiglösung wurde schonend eingedampft und aus dem Rückstand 0,2 g Dibenzyldisulfidmonoxyd (III) durch Umkristallisieren aus Äther isoliert (Schmp. 86°, Mischprobe mit dem wie unten gewonnenen). Aus der Mutterlauge schieden sich 0,3 g Kristalle ab, die nach Umlösen aus Alkohol einen Schmp. von 107° aufwiesen und mit Dibenzyldisulfiddioxyd (108°) keine Depression ergaben. Über die präparative Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von (III) siehe folgende Versuche.

Darstellung von Dibenzyldisulfidmonoxyd (III) aus dem Disulfid mit Benzopersäure in Chloroform.

Bereitung und Titerstellung der Benzopersäure in Chloroform nach *Weygand* (Organische Experimentierkunst, S. 248). 1 ccm der Lösung enthielt nach der Titration 0,000391 Grammatom aktiven Sauerstoff. Um 0,01 Mol Disulfid zum Monoxyd zu oxydieren, berechnen sich 25,6 ccm obiger Persäurelösung.

In Anlehnung an die Darstellung des Diallyldisulfidmonoxyds[3] wurde wie folgt verfahren: 0,01 Mol = 2,4637 g Dibenzyldisulfid wurden in 102,4 ccm Chloroform gelöst, langsam unter Eiskühlung mit 25,6 ccm Chloroform-Benzopersäurelösung versetzt und 1 Std. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Es resultierten daher insgesamt 128 ccm Lösung, von denen 5 ccm 1 ccm der unverd. Persäurelösung entsprechen. Es müßten also, falls kein Sauerstoff in Reaktion tritt, diese 5 ccm 7,82 ccm Thiosulfat verbrauchen.

Zeit	Verbrauch an 1/10 n Thiosulfat pro *5 ccm* Reaktionslösung
0 Min.	7,82 ccm
25 „	1,47 „
70 „	0,00 „

Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen, nachdem die Benzosäure durch 3maliges Ausschütteln mit Natriumbikarbonatlösung entfernt worden war. Es hinterblieben rosafarbene, stechend riechende Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther einen konst. Schmp. von 86° zeigten (die Substanz reizt stark Augen und Gesichtshaut). Ausbeute = 1,7 g = 65% d. Th. Die Mischprobe mit Dibenzyldisulfid (Schmp. 70°) ergab deutliche Depression auf 60°, die mit dem Dibenzyldisulfiddioxyd (IV) (Schmp. 108°) eine auf 73°.

$C_{14}H_{14}OS_2$ (262,3). Ber. C 64,10, H 5,38, S 24,41.
Gef. C 64,38, H 5,41, S 23,94.

Thermische Stabilität des Dibenzyldisulfidmonoxyd (III).

Die folgenden Versuche wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* durchgeführt. Schmp. von III = 86°:

Nach Erhitzen auf 88° und Abkühlung Schmp. = 75° (Kristalle);
nach Erhitzen auf 95° und Abkühlung Schmp. = 60° (einzelne Kristalle);
nach Erhitzen auf 110° und Abkühlung Schmp. = kristallisiert nicht mehr.

Das Monoxyd erleidet daher schon bei seinem Schmp. von 86° beginnende Zersetzung.

Stabilität von Dibenzyldisulfidmonoxyd gegen Eisessig.

Je 0,1 g Dibenzyldisulfidmonoxyd wurden in Eisessig gelöst und bei verschiedenen Temp. (7°, 30°, 65°) $2^1/_2$ Stdn. stehen gelassen. Dann wurde im ersten Fall (7°) mit Wasser verdünnt und in allen anderen Fällen der Eisessig im Vak. abgezogen. Die Untersuchung der Rückstände ergab in allen drei Fällen unverändertes Monoxyd vom Schmp. 86°. Das Monoxyd ist also bis 65° in Eisessiglösung stabil.

Versuch der chromatographischen Trennung von Dibenzyldisulfid und der Oxyde III und IV an Aluminiumoxyd.

Bei einem Durchlaufchromatogramm von je 0,1 g der genannten Verbindungen in Benzol an 40 g Aluminiumoxyd konnten in vier fraktioniert aufgefangenen Filtraten die gesamten 0,3 g des aufgegebenen Materials wieder gefunden werden. Die Hauptfraktion vom Schmp. 59 bis 64° erwies sich als ein Gemisch aller drei Substanzen (Mischprobe unter Depression mit Reinsubstanzen). Die Rosafärbung dieser Fraktion deutete auf typische

Zersetzung von III hin. Die Zersetzlichkeit von III an Aluminiumoxyd wurde durch den Befund erbracht, daß nach dem Passieren einer Benzollösung von III durch Aluminiumoxyd ein rosa gefärbtes Kristallisat gleich unscharfen Schmelzpunktes wie oben erhalten wurde.

Beständigkeit von Dibenzyldisulfidmonoxyd (III) gegen Mineralsäuren.

50 mg Monosulfoxyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm 2 n H_2SO_4 versetzt. Dabei trat noch keine Fällung auf. Man ließ die Lösung bei Zimmertemp. 60 Min. stehen. Durch Verdünnen mit Wasser konnten 30 mg weiße Kristalle gefällt werden. Schmp. = 84°. Mischproben mit dem entsprechenden Disulfid und Disulfoxyd ergaben deutliche Depression, während die Mischprobe mit der Ausgangssubstanz keine Depression ergab. Die Verbindung ist also in wäßr.-alkohol. Lösung gegen Mineralsäuren stabil.

Verhalten gegen Jodwasserstoff.

50 mg Monosulfoxyd (III) wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer 10%igen schwefelsauren Kaliumjodidlösung bei Zimmertemp. versetzt, ohne daß eine Fällung des Sulfoxyds auftrat. Die geringe Fällung von KJ wurde durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser in Lösung gebracht. Es trat sofort starke Jodabscheidung auf, die mit 3,60 ccm n/10 Thiosulfatlösung zurücktitriert wurde. Dies entspricht dem Reagieren des gesamten in (III) oxydisch gebundenen Sauerstoffs. Eine entsprechende Blindprobe ergab keine nennenswerte Jodabscheidung. Es wird also durch HJ in wäßr.-alkohol. Lösung das O-Atom abgespalten. Zum präparativen Beweis wurde nach der Titration die klare Lösung mit Wasser versetzt. Die abgeschiedene, weiße Fällung wurde als *Dibenzyldisulfid* durch Mischprobe identifiziert.

Reaktion von Dibenzyldisulfidmonoxyd (III) mit Natriumsulfit.

1,31 g Monoxyd (0,005 Mol) und 0,63 g Natriumsulfit (1 Mol) wurden unter Zusatz von so viel Natriumacetat mit Alkohol-Wasser (3 : 2) unter Erwärmen in Lösung gebracht (Gesamtvolumen zirka 30 ccm), daß ein pH von 7 bis 8 resultierte (ein geringer unlöslicher Rückstand erwies sich als Natriumsulfit und Monoxyd in ungefähr gleichem Verhältnis). Nach $4^1/_2$ Stdn. wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Abkühlen schieden sich 1,2 g (98% d. Th.) weißer Nadeln ab, die durch Mischprobe als Dibenzyldisulfid identifiziert wurden. In der Lösung konnte kein Thiol nachgewiesen werden, jedoch ergab sich mit Bariumchlorid starke Sulfatfällung.

Weiteroxydation des Dibenzyldisulfidmonoxyds (III) zu Dibenzyldisulfiddioxyd (IV).

1. Mit Benzopersäure in Chloroform. 0,6559 g (0,0025 Mol) Monoxyd (III) wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 8 ccm einer, eine äquival. Menge aktiven Sauerstoff enthaltenden Benzopersäurelösung bei Zimmertemp. langsam versetzt. Nach 60 Min. wurde nach Ausschütteln der Benzosäure mit Natriumbikarbonatlösung das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther konnten 0,1 g unverändertes Monoxyd (Schmp. 86°) isoliert werden. Aus der Mutterlauge kristallisierten 0,1 g Disulfiddioxyd (IV) in Stäbchen (Schmp. 107°), das mit der Reinsubstanz (108°) keine Depression ergab. Der Rest der Mutterlauge war ein rötliches Öl, welches nicht kristallisiert werden konnte.

2. Mit H_2O_2 in Eisessig. 0,4 g Monoxyd (III) wurden in 45 ccm Eisessig gelöst und mit 6 ccm einer, ein aktives O-Atom enthaltenden Eisessiglösung von 30%igem H_2O_2 unter Rühren bei Zimmertemp. langsam versetzt. Dann ließ man die Lösung 3 Stdn. stehen. Da nach dieser Zeit (bei noch vorhandenem Oxydationsmittel) die Aufarbeitung noch Ausgangsmaterial ergab, wurde 15 Min. auf 55° erwärmt. Die H_2O_2-Reaktion mit KJ und HCl war nach dieser Zeit negativ. Dann wurde der Eisessig bei 55° im Vak. abgezogen. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Äther bei 108° schmelzende Nadeln, die mit Disulfiddioxyd (IV) keine Depression ergaben.

Reaktion des Dibenzyldisulfidmonoxyds mit Cysteinhydrochlorid zu β-(α-Aminopropionsäure)-benzyldisulfid (V).

0,2623 g (0,0001 Mol) Monosulfoxyd (III) wurden in 20 ccm abs. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,1530 g (etwas weniger als 0,0001 Mol) Cysteinhydrochlorid in 15 ccm Alkohol langsam bei Zimmertemp. versetzt. Nach der Zugabe des Thiols konnte bereits nach 3 Min. mit Nitroprussidnatrium keine SH-Reaktion mehr festgestellt werden. Die Lösung wurde noch weitere 3 Stdn. sich selbst überlassen, sodann wurde bei 50° im Vak. eingeengt. Die darauffolgende Behandlung mit abs. Äther ergab eine weiße Fällung, die nach Umlösen aus Äthanol-Äther einen Schmp. von 175 bis 180° zeigte. Die Mischprobe mit Cysteinhydrochlorid (172 bis 178°) ergab eine deutliche Depression auf 150°. — Die Substanz ist löslich in Alkali, Säure, Alkohol und etwas schwerer in Wasser. Die Probe auf SH-Gruppen verlief negativ; nach Versetzen mit Kaliumcyanid jedoch ergab sich starke Thiolreaktion, was auf Vorliegen eines Disulfids deutet.

$C_{10}H_{14}O_2NS_2Cl$ (279,8). Ber. S 22,91, Cl 12,67. Gef. S 22,17, Cl 12,66.

Alkalische Spaltung von V.

0,1 g des Disulfids (V) wurden in 15 ccm 1 n NaOH gelöst und unter Rückfluß 1 Std. am Wasserbad hydrolysiert[7]. Es entsteht sofort eine Trübung und starker Benzaldehydgeruch tritt auf. Einem Teil des Ansatzes wurde etwas Alkohol und nach Ansäuern mit HCl eine alkohol. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen (wobei H_2S abging) kristallisierte das Hydrazon, das nach Umkristallisieren aus Aceton bei 235° schmolz. Die Mischprobe mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds ergab keine Depression. Eine zweite Probe wurde vom Benzaldehyd durch Ausäthern befreit, angesäuert und der H_2S durch Kochen vertrieben (Bleiacetatprobe). Die klar filtrierte saure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und ein Teil mit Silbernitratlösung versetzt, wobei kein Silbersulfid ausfiel (SH' abwesend). Ein zweiter, mit Natriumnitroprussidlösung versetzter Teil reagierte stark positiv (RSH-Nachweis).

Vergleich des Umsatzes des Dibenzyldisulfids und des Dimethylamino-methylphenyl-carbinolacetats (VII) mit aktivem Sauerstoff.

A. VII und Benzopersäure in Chloroform. Die experimentelle Anordnung war wie bei der präparativen Darstellung von III (siehe oben) beschrieben. 0,8255 g (0,005 Mol) VII wurden in 51,2 ccm Chloroform gelöst und mit 12,8 ccm Persäurelösung (1 O-Atom) unter Eiskühlung langsam versetzt.

Zeit	Verbrauch ccm 1/10 n Thiosulfat
0 Min.	7,82 ccm
30 „	2,00 „
75 „	1,20 „
120 „	0,50 „
150 „	— „

Zum völligen Verbrauch eines O-Atoms wird etwa die doppelte Zeit als beim Dibenzyldisulfid benötigt. Aus graphischer Darstellung geht hervor, daß die Geschwindigkeiten der Addition von Sauerstoff an das Stickstoff- bzw. Schwefelatom zu Beginn der Reaktion nur wenig differieren.

Oxydation von Bis-(dimethylamino-methyl-benzyl-disulfid) (VI) mit Benzopersäure in Chloroform.

0,01 Mol der Disulfidbase (VI) wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit einer 0,01 Atom aktiven Sauerstoff enthaltenden Persäurelösung in Chloroform bei 0° unter Rühren versetzt. Nach 10 Min. wurde durch eine Probe festgestellt, daß der Sauerstoff zur Gänze aufgenommen war.

a) Ein Teil der Chloroformlösung wurde zur Entfernung der Benzoesäure mit Natriumbikarbonat geschüttelt und darauf das Chloroform schonend verdampft. Es hinterblieb ein nicht kristallisierbares, säurelösliches, gelbes Öl.

b) Ein 2. Teil wurde, nachdem der Gehalt an Benzoesäure festgestellt worden war, mit soviel Benzoesäure versetzt, daß insgesamt die zur Bildung eines Dibenzoats der Base nötige Menge in Lösung war. Dann wurde schonend eingedampft. Der ölige, wasserlösliche Rückstand konnte ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden.

c) Ein 3. Teil der Lösung wurde mit der zur Bildung des neutralen Sulfats nötigen Menge verd. Schwefelsäure geschüttelt. Die schonend eingedampfte, wäßr. Lösung ergab einen glasigen, sehr hygroskopischen Rückstand, der nicht kristallisierte (amorph). In Wasser und Säure nur unter leichter Trübung löslich.

Die drei auf verschiedene Art isolierten, undefinierten Reaktionsprodukte ergaben in keinem Fall Jodabscheidung mit KJ und Schwefelsäure, wie von Monoxyden der Disulfidbrücke zu erwarten gewesen wäre. Weiters wurde festgestellt, daß die Verbindung (VI) insgesamt bis zu 6 O-Atome aufzunehmen vermag. Es konnten in keinem Fall kristallisierbare Verbindungen erhalten werden.

Richtungsabhängige Ultraviolettabsorption des Carbonylchromophors I.

Von

J. O. Fixl und E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

[Die Spektrographie mit linear polarisiertem Licht ist bekanntlich ein wertvolles und daher heute in steigendem Maße angewendetes Hilfsmittel für die Strukturerforschung hochmolekularer Stoffe geworden[1]. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, Anisotropieeffekte in der Lichtabsorption im Hinblick auf eine Lagebestimmung chromophorer Gruppen auszuwerten. Eine wesentliche Grundlage für ein Studium dieses Problems stellt eine eingehende Untersuchung von *W. Kuhn*[2] dar, in der am Beispiel des p-Nitroso-dimethylanilins gezeigt wurde, daß ein Chromophor als anisotroper Resonator aufzufassen ist.

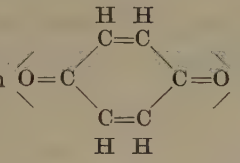
In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, ob bei Kristallen mit genau bekannter Chromophorlage die Größe der Anregbarkeit des Einzelchromophors zu ermitteln, bzw. wieweit mit dieser Methode eine Lagebestimmung tatsächlich möglich ist.]

Als geometrisch einfachstes Modell wurde zunächst ein „linearer Chromophor", nämlich die Carbonylgruppe, gewählt. Die folgende Arbeit befaßt sich zunächst mit der Frage, wie sich die Intensität der ultravioletten C=O-Bande, gemessen am p-Benzochinon, in Abhängigkeit

[1] *M. Perutz*, Nature (London) **143**, 731 (1939). — *E. Butenandt* und *G. Scheibe*, Z. physik. Chem. **274**, 276 (1942). — *J. O. Fixl*, *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 439 (1949). — *E. Schauenstein*, *J. O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 194 (1949). — *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 843 (1949).

[2] *W. Kuhn*, *H. Dührkop* und *H. Martin*, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 121 (1939).

von der Schwingungsrichtung des eingestrahlten Lichtes ändert. Später soll versucht werden, die Größe der Extinktionskoeffizienten zu finden, die die Hauptachsen der in erster Näherung als Absorptionsellipsen aufgefaßten Induzierbarkeit des einzelnen CO-Systems bilden. Damit wird die Grundlage für eine quantitative Diskussion richtungsabhängiger Lichtabsorption besonders im Hinblick auf eine möglichst exakte Lagebestimmung chromophorer Gruppen in hochmolekularen Verbindungen geschaffen.

p-Benzochinon  kristallisiert monoklinholoedrisch[3],

der Winkel β beträgt 101° 54′. Die Kristalle sind nadel- oder blättchenförmig mit verlängerter b-Achse ausgebildet. Das Achsenverhältnis $a : b : c =$

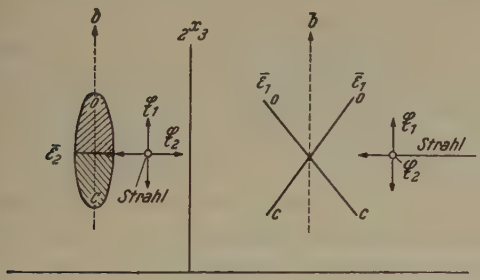


Abb. 1.

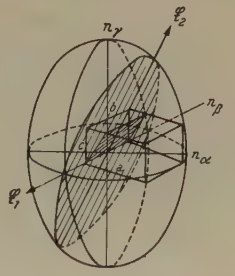


Abb. 2.

$= 1{,}03 : 1{,}0 : 0{,}849$ entspricht den Abmessungen der Elementarzelle von 7,03 : 6,79 : 5,77 Å. Sie ist mit 12 Molekülen besetzt. n_α liegt normal zu c. Die Ringebenen liegen fast genau in der $20\bar{1}$-Ebene ($\pm 3{,}5°$). Die CO-Achsen liegen symmetrisch zu b und schließen damit einen Winkel von 36° 54′ ein. Die Chinonmoleküle sind im Kristall ähnlich wie die Kohlenstoffringe im Graphit in parallelen Ebenen angeordnet. Sie sind nur hier jeweils um 73° 48′ (= 2 · 36° 54′) gegeneinander verdreht und außerdem noch so verschoben, daß der Abstand zwischen zwei Ringen aus zwei Ebenen 2,6 Å beträgt (Abb. 1)[4]. Der Abstand der Ringmittelpunkte in zwei benachbarten Ebenen beträgt 3,5 Å. p-Chinon spaltet sehr vollkommen nach der $20\bar{1}$-Ebene (Ringebene), so daß es im Hinblick auf die Tatsache, daß b sich verlängert ausbildet, leicht möglich ist, die vorliegende kristallographische Lage zu identifizieren.

[3] *J. H. Robertson*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **150**, 106 (1935).
[4] Bei Graphit beträgt er 3,4 Å.

Bei Durchstrahlungsrichtungen parallel und normal zur $20\bar{1}$-Ebene ist es möglich, die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht parallel bzw. normal zur Molekülebene einzustellen, wie aus Abb. 2 hervorgeht und noch näher auseinandergesetzt werden wird. Zu diesem Zwecke wurde

I. ein nach 001 ausgebildetes Kristallblättchen um die b-Achse um 30° gedreht, so daß die Strahlachse in die $20\bar{1}$-Ebene (= Spaltebene) zu liegen kam,

II. ein nach $20\bar{1}$ ausgebildeter Kristall normal zur Blättchenebene durchstrahlt, so daß die beiden CO-Achsen stets rechte Winkel zur Strahlrichtung bilden.

Das langwellige Absorptionsmaximum des p-Chinons bei $\nu' = 2300\ \mathrm{mm}^{-1}$ dürfte wohl der Anregung der π-Elektronen des CO-Chromophors zuzuordnen[5, 6, 7] sein.

Die Wahrscheinlichkeitsräume der π-Elektronen stellt man sich heute nicht rotationssymmetrisch zur Bindungsachse vor, man nimmt vielmehr allgemein die Ladungsdichte der π-Elektronen bei eben gebauten Molekülen in einer Ebene normal zur Molekülebene an[8, 9]. Die Verteilung in solchen Ebenen bezieht sich sowohl auf die π-Elektronen der C=C-Bindung im Ring, als auch auf die der Carbonylgruppe, da die örtliche Häufigkeitsverteilung der π-Elektronen im p-Chinon im grundsätzlichen wohl analog dem Benzol[10] oder Graphit[11] vorstellbar ist. Es wird sicherlich kein Zufall sein, daß die Ebenenabstände bei Graphit 3,4 Å betragen und beim Chinon der kleinste Abstand von Molekülmitte zu Molekülmitte bei benachbarten Ebenen 3,5 Å mißt.

Da für die Anregung der absorbierenden Elektronen der elektrische Vektor $\mathfrak{E}$ der Lichtschwingung maßgebend ist[7], wollen wir für die beiden angegebenen Kristalljustierungen I und II die Lage von $\mathfrak{E}$ in bezug auf die Absorptionsellipsen betrachten.

In beiden Fällen existieren im Kristall zwei mögliche Schwingungsebenen, nämlich parallel und normal zu b, wie aus Abb. 2 hervorgeht und auch aus der Überlegung folgt, daß b Symmetrieachse ist. In der Abb. 2 ist die Elementarzelle des p-Chinons mit schraffierter $20\bar{1}$-Ebene

[5] *L. Light*, Z. physik. Chem. **122**, 414 (1926).
[6] *H. Ley*, Handbuch für Physik von *Geiger* und *Scheel*. Berlin: Springer-Verlag. 1929.
[7] *G. Scheibe*, *St. Hartwig* und *L. Müller*, Z. Elektrochem. **49**, 372 (1943).
[8] *H. Ulich*, Kurzes Lehrbuch für physikalische Chemie. Dresden und Leipzig: Verlag Th. Steinkopff. 1942.
[9] *F. A. Moelwyn-Hughes*, Physical Chemistry (Buch). Cambridge: University Press. 1947.
[10] *C. A. Coulson*, Endeavour **6**, 42 (1947).
[11] *L. Pauling*, The Nature of chem. Bond, Cornell. New York: University Press. 1945.

in das Indexellipsoid des p-Benzochinons eingezeichnet. Für die Anordnung II ergibt ein Schnitt von $20\bar{1}$ oder dazu paralleler Ebenen mit dem Indexellipsoid eine Ellipse, deren Achsen die beiden möglichen Richtungen von $\mathfrak{E}$ angeben. Für Anordnung I liegt der Schnitt senkrecht dazu, $\mathfrak{E}_1$ fällt wieder mit b zusammen, während $\mathfrak{E}_2$ normal dazu schwingt. Der durch die Doppelbrechung eintretende Winkel δ zwischen den beiden Strahlenrichtungen ist vernachlässigbar klein[12].

A. Absorptionsmessungen mit Anordnung I.

Das von einem kondensierten Wolframfunken emittierte UV-Licht fiel nach Durchgang durch einen Quarzkondensor auf ein *Nicol*sches Prisma, das in einem Teilkreis drehbar montiert war. Dadurch erreichten wir eine Einstrahlung von linear polarisiertem Licht in das nach Anordnung I justierte Kristallpräparat, wobei beliebige Winkel φ zwischen der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes und der Löschungsrichtung des Kristalls eingestellt werden konnten. Das zu jedem Absorptionsspektrum gehörende Vergleichsspektrum wurde derart aufgenommen, daß rotierende Sektorblenden[13] nach Entfernung des absorbierenden Präparats in den Strahlengang geschaltet wurden, wobei die beim Absorptionsspektrum verwendete Verdrehung des *Nicol*schen Prismas unverändert blieb. Auf diese Weise konnte eine Eigenpolarisation des Spektrographen ausgeschaltet werden. Der maximal bei unserer Anordnung auftretende Meßfehler betrug $\pm$ 0,03 im log E.

Abb. 3 gibt nun die bei verschiedenen Winkeln ermittelten Absorptionskurven in natürlichem Maßstab wieder. Gegen die Wellenzahl $\nu' \left(= \frac{1}{\lambda}\right)$ findet sich hier der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε aufgetragen, der die auf die Schichtdicken-[14] und Konzentrationseinheit (1 m/l) bezogene Extinktion E darstellt.

Definitionsgemäß ist

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d. \qquad (1)$$

Den zur Berechnung von ε erforderlichen Konzentrationswert erhielten wir aus der Dichte des p-Benzochinons bei 18° C[15] (ϱ = 1,3031 g/cm³) zu 12,8 Mol/l.

Die bei $\nu' = 2300\ \mathrm{mm}^{-1}$ den einzelnen Spektren entnommenen log ε-Werte wurden nunmehr gegen φ aufgetragen.

---

[12] Schätzt man das Verhältnis von $n_\alpha : n_\gamma = 1{,}5 : 1{,}7$, so beträgt δ maximal 8° und $\cos^2 8° = 0{,}9807$, womit der Fehler durch die Vernachlässigung kleiner als 2% bleibt.

[13] *H. v. Halban, G. Kortüm* und *B. Szigheti*, Z. Elektrochem. 42, 628 (1936).

[14] Die mikroskopisch gemessene Dicke der Präparate betrug 0,020 bis 0,060 mm.

[15] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

Abb. 4 (mit Kreisen bezeichnete Punkte) gibt die so erhaltene Funktion wieder. Man erhält somit nach Anordnung I (S. 600) für das Chinon den Effekt anisotroper Lichtabsorption in beträchtlichem Ausmaße. Auf einen derartigen Effekt ist bereits von *G. Scheibe*[7] aufmerksam gemacht worden.

Zu einer vorläufigen Interpretierung der erhaltenen Resultate ist folgendes zu sagen:

Das zur Untersuchung verwendete linear polarisierte Licht wird im Kristall in zwei Schwingungsrichtungen zerlegt. Ist $\mathfrak{E}_0$ die Feldstärke

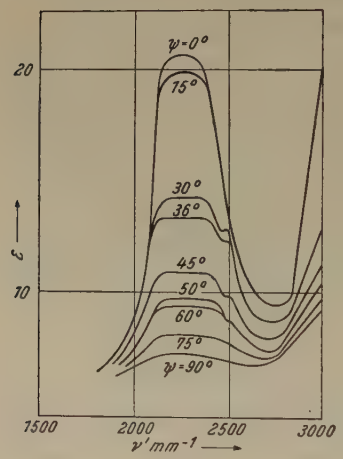


Abb. 3.

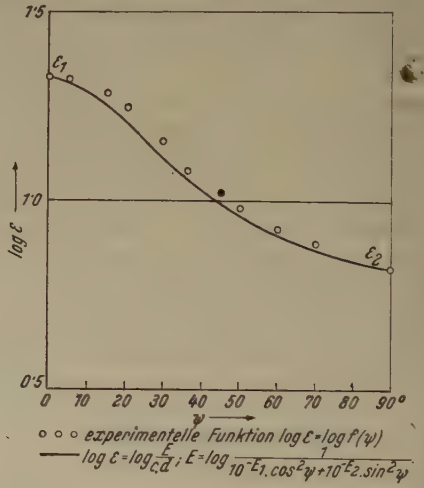


Abb. 4.

im eingestrahlten Licht, so haben wir nach dem Durchtritt durch die Kristalloberfläche $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ senkrecht aufeinander. Dabei gilt für

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}_1 \cos\varphi + \mathfrak{E}_2 \sin\varphi. \tag{2}$$

Bei richtungsabhängiger Absorption werden beide Vektoren verschieden stark geschwächt. Eine damit auftretende Drehung linear polarisierten Lichtes findet erst beim Zusammentritt der beiden Vektoren nach dem Wiedereintreten in das optisch isotrope Medium statt. Im Kristall bleiben die geometrischen Verhältnisse zwischen Chromophorlagen und Schwingungsrichtung des Lichts unverändert.

Man kann nun die gemessene Winkelabhängigkeit von E (bzw. ε) auch rechnerisch erhalten: Formuliert man das Absorptionsgesetz für ein anisotropes Medium zu:

$$I = I_0 \cos^2\varphi + I_0 \sin^2\varphi \tag{3}$$

und ist E gleich $\log \frac{I_0}{I}$, so wird daraus durch Umformen

$$E = \log \frac{1}{10^{-E_1}\cos^2\varphi + 10^{-E_2}\sin^2\varphi}. \tag{4}$$

Die so erhaltenen Extinktionen E kann man wieder auf Schichtdicken- und Konzentrationseinheit beziehen. Ein Vergleich der nach diesem Ansatz errechneten Abhängigkeit des $\log \varepsilon$ von φ mit den gemessenen Werten zeigt, daß die Abweichungen mit Sicherheit innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethodik liegen. Diese betragen unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten in der Dickenmessung $\pm 0{,}04$ bis 0,05 in $\log \varepsilon$. Die geringen gleichsinnigen Abweichungen zwischen theoretisch errechneten und experimentell bestimmten Werten sind wohl auf die subjektive Auswertung der photographisch erhaltenen Absorptionskurven zurückzuführen. Die bemerkenswert gute Übereinstimmung kommt auch in Tabelle 1 und Abb. 4 zum Ausdruck.

Tabelle 1.

Anordnung I.			Anordnung II.		
$\varphi°$	$\text{Log } \varepsilon_{\text{exp.}}$	$\text{Log } \varepsilon_{\text{ber.}}$	$\varphi°$	$\text{Log } \varepsilon_{\text{exp.}}$	$\text{Log } \varepsilon_{\text{ber.}}$
0	1,32	1,32	0	1,325	1,325
10	1,27	1,27	10	1,32	1,31
20	1,23	1,19	36	1,21	1,20
30	1,15	1,11	45	1,17	1,15
36	1,10	1,08	54	1,13	1,12
40	1,07	1,05	63	1,10	1,10
50	0,98	0,96	90	1,06	1,06
60	0,93	0,92			
70	0,87	0,87			
80	0,85	0,85			
90	0,83	0,83			

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß bei den untersuchten Chinonkristallen ein ultravioletter Pleochroismus auftritt, der dadurch bedingt wird, daß die zu den Schwingungsrichtungen regelmäßig orientierten CO-Chromophore das Licht anisotrop absorbieren. Der CO-Chromophor muß demnach bedeutend intensiver absorbieren, wenn seine Längsachse mit der Schwingungsebene des Lichtes zusammenfällt, als wenn Schwingungsrichtung des Lichtes und Längsachse des Chromophors miteinander einen Winkel einschließen.

B. Absorptionsmessungen mit Anordnung II.

Kristalle, deren Spaltbarkeit und Lage der b-Achse einwandfrei eine Kristallisation nach $20\bar{1}$ ergaben, wurden mit der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Polarisationsapparatur untersucht, indem linear polarisiertes Licht normal auf die Blättchenebene ($20\bar{1}$-Ebene) auftraf. Auch hier wurde der Winkel zwischen der eingestrahlten Schwingungs-

richtung und der Löschungsrichtung des Kristalls zwischen den Winkeln $\varphi = 0$ und $90°$ variiert.

Abb. 5 gibt, analog zu Abb. 4, die den einzelnen Spektren bei $\nu' = 2300\ \mathrm{mm}^{-1}$ entnommenen $\log \varepsilon$-Werte als Funktion von φ wieder, sowie die theoretisch berechnete Kurve. Man entnimmt der Abbildung, daß es sich bei der in Anordnung I und II gemessenen Winkelabhängigkeit grundsätzlich um dieselbe Funktion handelt, die sich auch hier nach dem oben entwickelten Ansatz, Formel (4), berechnen läßt (vgl. auch Tabelle 1).

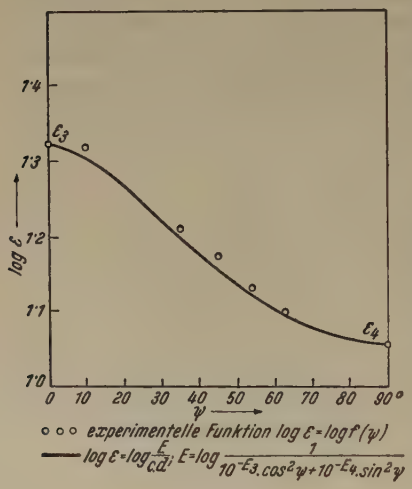


Abb. 5.

Wie im vorangegangenen Kapitel gleichfalls dargelegt wurde, lassen sich auch hier in den Stellungen für $\varphi = 0°$ und $\varphi = 90°$ die zwei Absorptionskoeffizienten ε_3 und ε_4 ermitteln. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in den untersuchten Kristallen die beiden CO-Achsen symmetrisch zur Schwingungsrichtung in der $20\bar{1}$-Ebene liegen und miteinander einen Winkel von 73° 48′ einschließen, kann die Tatsache, daß ε_3 erheblich größer ist als ε_4, wohl nur so interpretiert werden, daß die CO-Gruppe in der Tat die stärkste Lichtabsorption zeigt, wenn $\mathfrak{E}$ parallel zur Längsachse des Chromophors schwingt.

In Abb. 6 ist die Lage von $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ zu den CO-Achsen für die Anordnungen I und II, jeweils in Auf- und Kreuzriß, wiedergegeben. Es sei hier noch einmal hervorgehoben, daß von der grundsätzlichen Annahme ausgegangen wurde, daß die π-Elektronen der CO-Gruppe praktisch nur senkrecht zur Knotenebene angeregt werden können. In den Abb. 6a, b ist die Anregbarkeit der π-Elektronen der CO-Gruppen in schematischer Vereinfachung als Ellipse dargestellt, worauf noch in einem Nachtrag zu dieser Arbeit näher eingegangen werden soll.

Tabelle 2.

	Extinktionskoeffizient	Zahlenwert	Schwingungsrichtung des Lichtstrahls zu $\bar{b}$
Gemessen mit Anordnung I	ε_1	20,8	parallel ($\mathfrak{E}_1$)
	ε_2	6,8	normal
Gemessen mit Anordnung II	ε_3	21,2	parallel ($\mathfrak{E}_1$)
	ε_4	11,6	normal

In Tabelle 2 sind weiters die mit beiden Anordnungen gemessenen Grenzextinktionskoeffizienten ε_1 bis ε_4 zusammengestellt. Man ersieht einerseits aus Abb. 6, daß bei beiden Justierungen die Längsachse des Chromophors mit $\mathfrak{E}$ den gleichen Winkel (36° 54′) einschließt; anderseits zeigt die Tabelle 2, daß die Schwächung von $\mathfrak{E}$ in beiden Anordnungen bei $\varphi = 0°$ (ε_1, ε_3) praktisch gleich groß ist. Setzt man daher die Extinktion proportional $\cos^2 37°$, so ergibt sich im Mittel für die CO-Resonatoren des p-Benzochinons in Richtung der Verbindungsachse C . . . O ein Extinktionskoeffizient von 16,3, entsprechend der großen Achse der Absorptionsellipse.

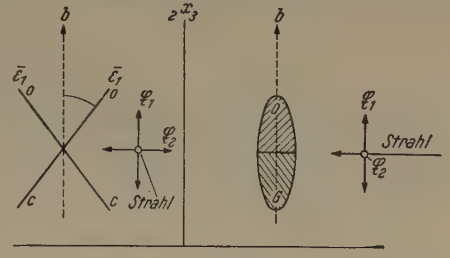


Abb. 6a.

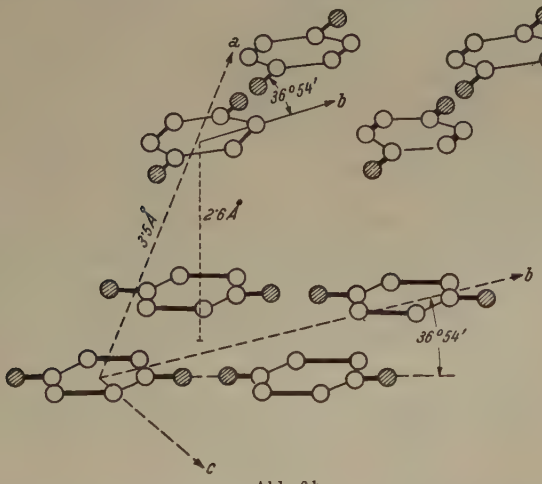


Abb. 6b.

Eine theoretische Behandlung des hier aufgegriffenen Problems, sowie eine eingehende Diskussion der Extinktionskoeffizienten ε_2 und ε_4 soll in einem Nachtrag zu dieser Arbeit gebracht werden.

Wir sind dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Professor Dr. *O. Kratky*, für die großzügige Förderung und Unterstützung unserer Arbeit, ferner Herrn Dr. *G. Porod* für beratende Diskussionen und dem Vorstand des Mineralogischen Institutes der Grazer Universität, Herrn Professor Dr. *H. Heritsch*, für viele wertvolle Ratschläge aufrichtig zu Dank verpflichtet.

Zur Frage der Rückreaktionen bei der thermischen Zersetzung von Kalkstein, Magnesit und Dolomit.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Bischoff.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 13. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1950.)

Die beim vollständigen Brennen von Kalkstein, Magnesit und Dolomit anfallenden Produkte bestehen im wesentlichen aus CaO, bzw. $MgCO_3$, bzw. CaO und MgO.

Gut bekannt ist die Tatsache, daß Calciumoxyd mit *trockenem* Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur in kaum merklichem Maße reagiert, jedoch bei höheren Temperaturen mit einer solchen Geschwindigkeit, daß die Messung echter Gleichgewichte möglich ist.

Tabelle 1. Prüfung der Rückreaktion:

$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$.

Natürlicher Kalkstein (97,25% $CaCO_3$), 2 Stdn. 980° C erhitzt → *CaO*.

CO_2-Verlust: 99,10 Mol-% CO_2.

Versuche im CO_2-Strom (1 at).

Temperatur °C	Zeit h	CO_2-Aufnahme in Mol-%
25	2	0,3
400	2	4,9
400	11	18,4
460	1	23,3
500	1	42,0
500	14	77,7
550	2	79,3

Tabelle 2. Prüfung der Rückreaktion:

$MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3$.

Natürlicher Magnesit (95,82% $MgCO_3$), 2 Stdn. 600° C erhitzt → *MgO*.

CO_2-Verlust: 96,32 Mol-% CO_2.

Versuche im CO_2-Strom (1 at).

Temperatur °C	Zeit h	CO_2-Aufnahme in Mol-%
25	2	0
420	1	0
420	7	prakt. 0
450	14	0,5

Weniger bekannt ist, daß Magnesiumoxyd mit *trockenem* Kohlendioxyd auch bei höheren Temperaturen praktisch nicht reagiert[1, 2, 3], daß aber die Anwesenheit einer CO_2-Atmosphäre den thermischen Zerfall von Magnesit stark hintanhält[4].

[1] *R. Marc* und *A. Šimek*, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 42 (1913).
[2] *M. Centnerszwer* und *B. Bruzs*, Z. physik. Chem. **114**, 249 (1924).
[3] *G. F. Hüttig* und *W. Frankenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **185**, 414 (1930).
[4] *F. Bischoff*, Radex-Rundschau **1**, 12 (1949).

Versuche im Autoklaven mit CO_2.

Temperatur °C	CO_2 Druck at	Zeit h	CO_2-Aufnahme in Mol-%
25—520	10—18	10	3,2
25—520	10—18	10	7,2[5]

Zur Darstellung des halbgebrannten Dolomits ist die Kenntnis wichtig, ob sich ein vollkommen zersetzter Dolomit gegenüber CO_2 wie ein Gemisch von CaO und MgO verhält. Einige Versuche zur Beantwortung dieser Frage seien im folgenden kurz mitgeteilt (Tab. 1—3).

Obige Ergebnisse zeigen, daß die Aufnahme von trockenem CO_2 durch CaO oberhalb 550° C schon erhebliche Geschwindigkeiten erreicht, während MgO mit CO_2 praktisch nicht reagiert. Auch die Anwendung von Druck kann die Aufnahme von CO_2 durch MgO nur im Ausmaße weniger Molprozente erzwingen; interessant ist die katalytische Wirkung geringer Wasserdampfmengen auf die CO_2-Aufnahme. Die Werte der Tabelle 3 zeigen, daß ein vollständig gebrannter Dolomit ab 550° C durch partielle CO_2-Aufnahme leicht in einen „halbgebrannten" überführt werden kann.

Tabelle 3. Prüfung der Rückreaktion:

$$CaO \cdot MgO + CO_2 \rightarrow MgO \cdot CaCO_3.$$

Natürlicher Dolomit (30,95% CaO, 21,28% MgO, 47,2% CO_2), 4 Stdn. bei 800 °C geglüht → *CaO · MgO*.

CO_2-Verlust: 99,15 Mol-%.

Versuche im CO_2-Strom.

Temperatur °C	Zeit h	CO_2-Aufnahme in Mol-% (auf $CO_2/CaO = 100$ bezogen)[6]
570	9	96,80
550	2	96,60
550	4	97,00

Aktivierung der Desoxyribonuclease durch Hexonbasen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Frisch-Niggemeyer und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1950.)

Bei einer Untersuchung des Einflusses verschiedener Wirkstoffe auf die Aktivität eines hochgereinigten Präparats von Desoxyribonuclease konnten wir feststellen, daß *l*-Arginin, *l*-Lysin und *l*-Histidin in ver-

[5] Zusatz von 0,1 g H_2O.

[6] Wegen Silikaten und anderer Verunreinigungen ist die exakte Aufteilung des CO_2 auf CaO und MgO unmöglich.

schiedenen Konzentrationen die Fermentwirksamkeit beträchtlich erhöhen. Im Gegensatz dazu zeigten andere natürliche Aminosäuren unter gleichartigen Bedingungen keinerlei aktivierende Wirkung.

Methodik.

Das Fermentpräparat wurde von Herrn *H. Eibl*, welchem wir dafür zu größtem Dank verpflichtet sind, nach der Vorschrift von *McCarty*[1] dargestellt und zeigte etwa die von diesem Verfasser angegebene Aktivität[2]. Als Substrat wurde das Natriumsalz der Desoxyribonucleinsäure aus Thymus verwendet, welches nach einem von uns für Thymus modifizierten Verfahren von *Chargaff* und *Zamenhof*[3] hergestellt wurde. Unsere Methodik entspricht weitgehend dem seither von *Signer* und *Schwander*[4] angegebenen Verfahren.

Die Aktivitätsmessung erfolgte durch Beobachtung der Viskositätsabnahme in *Ostwald*-Viskosimetern mit einer Durchlaufzeit für Wasser von etwa 100 Sekunden. Der Versuchsansatz war an Veronalnatrium-HCl-Puffer 1/10 molar und an Mg^{++} 0,003 molar; er enthielt weiters 10 γ des Enzympräparats, 3,65 mg des Substrats, sowie 0,01 mg lösliche Stärke als Schutzkolloid an Stelle der von *McCarty*[1] für diesen Zweck vorgeschlagenen Gelatine[5]. Alle Messungen wurden im Thermostaten bei 30° durchgeführt. Genauigkeit der Messungen: $\pm$ 6%.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse unserer Hauptversuchsreihe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Prozentuelle Aktivierung oder Hemmung der Desoxyribonuclease-Aktivität durch verschiedene Konzentrationen an Hexonbasen. 30°, pH 7,5 (n/10 Veronalnatrium-HCl-Puffer).

Substanz	Aktivierung (+) oder Hemmung (—) der Fermentaktivität durch verschiedene molare Konzentration der Wirkstoffe					
	3.10^{-2}	10^{-2}	6.10^{-3}	3.10^{-3}	10^{-3}	6.10^{-4}
l-Arginin	+ 2	+ 26	+ 29	+ 15	+ 8	0
l-Histidin	+ 21	+ 57	+ 41	+ 28	+ 16	—
l-Lysin	— 13	+ 26	+ 22	+ 17	+ 18	+ 12

Alle drei Hexonbasen verursachen also eine nicht unbedeutende Aktivitätssteigerung der Desoxyribonuclease, wobei bei einer Konzentration um 1/100-molar ein Maximum beobachtet wird. Versuche mit

[1] J. gen. Physiol. **29**, 123 (1946).

[2] Die von *Kunitz* [Science (New York) **108**, 19 (1948)] dargestellte kristalline Desoxyribonuclease wurde deshalb nicht verwendet, da uns bei Beginn der hier beschriebenen Versuche die Literaturstelle noch nicht zur Verfügung stand.

[3] J. biol. Chemistry **173**, 327 (1948).

[4] Helv. chim. Acta **32**, 853 (1949).

[5] Kontrollversuche mit Gelatine ergaben gleichartige Resultate.

anderen Aminosäuren, nämlich *l*-Alanin, *l*-Tyrosin, *l*-Leucin, *l*-Asparaginsäure, sowie *d,l*-Ornithin und Kreatin, zeigten, daß die letztgenannten Aminosäuren in keiner Konzentration eine aktivierende Wirkung auf das Ferment ausübten. Das Ornithin hatte ähnlich wie das ihm homologe Lysin bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-2}$-molar eine Hemmwirkung gegenüber der Enzymaktivität.

Es scheint also, daß der beschriebene Effekt unter den Aminosäuren nur den Hexonbasen zukommt. Dies erscheint uns deshalb bemerkenswert, weil es bekannt ist, daß im Zellkern in größeren Mengen vorkommende Proteine, die Histone, besonders reich an Hexonbasen sind. Es wäre nun vorstellbar, daß diesem Aktivierungsmechanismus eine Bedeutung für Vorgänge im Zellkern zukommt.

Über die elektrolytische Chlorierung von Sulfitablauge.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Schwabe[1].

(Eingelangt am 14. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

Während der oxydative Abbau der Ligninsulfosäure sowie ihre Hydrierung von den verschiedensten Seiten eingehend untersucht wurde[2], liegen bisher nicht viele Arbeiten über die Einwirkung von Halogenen auf die Ligninsulfosäure oder ihre Salze vor. Neben einer älteren Arbeit von *Hilpert*[3] und einer Anzahl von Patenten[4], die vor allem die Gewinnung von Gerbstoffen und anderen technisch verwertbaren Verbindungen durch Chlorieren von Sulfitablauge anstreben, ist in neuerer Zeit eine größere Arbeit von *Karanteev*[5] über die Chlorierungsprodukte von Ligninsulfosäure bekannt geworden. In der jüngsten Zeit haben *K. Kratzl*[6] und Mitarbeiter die Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen eingehend untersucht und dabei auch verschiedene Bromierungsprodukte isoliert.

---

[1] Adresse: Meinsberg (Sachsen) über (10) Waldheim (Sa.).

[2] Vgl. z. B. *Hägglund*, Holzchemie, S. 126f. Leipzig. 1939. — *K. Freudenberg*, Lignin, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **2** (1939). — *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin. Berlin. 1933.

[3] *Hilpert*, Papierfabrikant **24**, 145 (1926); Biochem. Z. **166**, 89 (1925).

[4] D. R. P. 397604, 400255, 401871, 402997; Franz. P. 543027, 547359.

[5] *Karanteev*, J. Chim. appl. **13**, 751 (1940) (russisch).

[6] *K. Kratzl* und *Ch. Bleckmann*, Mh. Chem. **76**, 185 (1946). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948). — *K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 271 (1949). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 437 (1949).

Die bei der Einwirkung von Chlorgas von *Karanteev* erhaltenen wasserlöslichen Produkte hatten einen geringeren Chlorgehalt und höheren Schwefelanteil als die wasserunlöslichen. Auch die Unterschiede im Methoxylgehalt lassen darauf schließen, daß die verschiedenen Fraktionen der Ligninsulfosäure bei der Chlorierung zu Produkten verschiedener Löslichkeit führen, im einzelnen wurden diese allerdings nicht untersucht. Alle Angaben stimmen darin überein, daß die Reaktion von Sulfitablauge mit Chlor sehr lebhaft verläuft und maximal etwa 30 bis 35% Chlor, bezogen auf organische Substanz, aufgenommen werden. Da die Versuche fast immer mit Chlorgas in wäßriger Lösung durchgeführt wurden, lag wegen der starken HCl-Abspaltung ein salzsaures Medium vor. Bei Zusatz von Alkali wird ein Teil des aufgenommenen Chlors nach *Hilpert* (l. c.) unter Substitution durch Hydroxyl wieder abgespalten. Es kann entweder an die Stelle von Wasserstoff oder einer Methoxylgruppe in der ursprünglichen Ligninsulfosäure getreten sein.

Wir hielten es für zweckmäßig, die Chlorierung in alkalischem, neutralem oder saurem Medium elektrolytisch durchzuführen, wobei der Chlordruck durch Wahl des Elektrodenmaterials und -potentials in weiten Grenzen variiert werden konnte. Die im Jahre 1946 begonnenen Versuche konnten aus äußeren Gründen bisher nicht abgeschlossen werden, sind aber jetzt wieder aufgenommen worden. Die bisherigen Experimente haben zusammengefaßt folgende Ergebnisse geliefert:

1. Potentialmessungen an Platin- und Graphitanoden in Salzsäure sowie in neutraler und alkalischer NaCl- bzw. KCl-Lösung ergaben, daß die Ligninsulfosäure in jedem Falle stark depolarisierend wirkt. Eine über Kationenaustauscher bis zur Kalkfreiheit gereinigte Sulfitablauge mit einem Aschengehalt von 0,155%, bezogen auf Trockensubstanz, 11,17% Methoxyl und 6,74% S, bezogen auf organische Substanz, führte in n/1 NaCl-Lösung schon bei einem Anodenpotential (Pt-Blech) von $\sim +500$ mV (gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode) zu einem steilen Anstieg der Stromstärke, der in reiner NaCl-Lösung erst bei etwa $+750$ mV eintrat. In 2 n HCl wird das Anodenpotential ebenfalls um ~ 250 mV durch die Ablauge erniedrigt. In alkalischer Lösung war die depolarisierende Wirkung noch wesentlich stärker, z. B. stieg in Lösungen, die 1 n an KOH und 2 n an KCl waren, bei Zusatz solcher Sulfitablauge die Stromstärke direkt vom Ruhepotential aus steil an, die Depolarisation betrug beinahe 1000 mV. Eine Hypochloritbildung wurde auch bei hohen Stromdichten nicht beobachtet, weil offenbar das Chlor sofort mit der Ablauge reagiert. Die depolarisierende Wirkung nimmt mit der Konzentration zu. Wenn die Lösungen sauer sind, überzieht sich die Anode mit einem braunen, dicht haftenden Überzug, der eine starke Widerstandserhöhung hervorruft. Bei Verwendung von Graphitelektroden als Anoden wird grundsätzlich die gleiche

Depolarisationswirkung beobachtet, in saurer Lösung ist die depolarisierende Wirkung etwas stärker, in alkalischer schwächer als am Platin. Es ergibt sich aus diesen Messungen, daß die Ligninsulfosäure (HLS) *außerordentlich begierig Chlor aufnimmt* und infolgedessen die Entladung der Cl^--Ionen sehr erleichert. Aus der Depolarisationsspannung in saurer Lösung läßt sich für die Reaktion

$$HLS + Cl_2 \rightarrow LSCl + HCl$$

eine Gleichgewichtskonstante von $1{,}4 \times 10^4$ abschätzen. Dafür, daß die depolarisierende Wirkung wirklich auf die Ligninsulfosäure zurückzuführen ist, spricht der Befund, daß der Zusatz von propioguajacon-α-sulfonsaurem Natrium, das uns freundlicherweise von Herrn Prof. *A. Wacek* zur Verfügung gestellt wurde, zu NaCl-Lösung den gleichen Depolarisationseffekt ergab.

2. In einer etwa 1,5 l fassenden Elektrolysezelle mit Diaphragma wurden an Graphitanoden präparative Versuche über die Chlorierung von mit $(NH_4)_2CO_3$ entkalkten Sulfitablaugen (S: 8,01%, OCH_3: 9,10%, NH_3: 4,29%, Asche: 0,84%, bezogen auf Trockensubstanz) durchgeführt, wobei das Anodenpotential stets unter dem der Chlorentladung gehalten wurde. Bei alkalischem Elektrolyten (1 n KOH, 2 n KCl) wurde ebenso wie von *Karanteev* ein wasserunlöslicher, aber alkalilöslicher Anteil mit 5,1% Cl_2, 6,4% S und 10,4% OCH_3 sowie ein wasserlöslicher Anteil mit 28,5% Cl_2, 7,3% S und 4,88% OCH_3 erhalten. Auf Grund der Gesamtchloraufnahme, der Strommenge und der Tatsache, daß kein Chlor entwickelt wurde oder als Hypochlorit vorhanden war, ist zu schließen, daß zunächst angelagertes Chlor durch das Alkali wieder abgespalten wurde. Das wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die Chlorierungsprodukte schon beim trockenen Lagern Chlor (wahrscheinlich als HCl) wieder abspalten. Bei einem wasserunlöslichen Produkt, das durch eine längere Chlorierungsdauer auf einen Cl_2-Gehalt von 11,22% gebracht worden war, zeigte sich nach 8tägiger Lagerung nur noch 9,53% Cl und nach weiteren 4 Tagen 7,57%.

Wurde die Elektrolyse in Salzsäure durchgeführt, so konnte aus dem Anolyten durch Destillation in Mengen von 1 bis 2 g auf 100 g Ablaugensubstanz *Acetaldehyd* sowie *Chlor- und Dichloracetaldehyd* isoliert werden. Das als Destillationsrückstand verbleibende Chlorierungsprodukt enthält 11,3% Cl, 9,41% S und auffallend wenig OCH_3 (1,78%). Auf eine Sulfogruppe kommt etwa 1 Cl. Der Rückstand enthielt außerdem kleine Mengen einer Säure vom Schmp. 96° und Äquivalentgewicht 61,7 (potentiometrisch ermittelt), was annähernd auf Glutarsäure stimmt; sie lieferte auch ein schwer lösliches Pb- und Ca-Salz.

Da auch bei einer Reihe weiterer Versuche in Salzsäure der Methoxylgehalt der Chlorierungsprodukte außerordentlich niedrig lag (maximal

3,76%), kann an einer Abspaltung von Methoxyl bei der Chlorierung nicht gezweifelt werden. Daß ein tiefgreifender Abbau stattfindet, ergibt sich auch daraus, daß nach der Chlorierung Dichloressigsäure in merklichem Umfang nachgewiesen werden konnte. Die quantitative Durchführung der Versuche stößt wegen Abwanderung nach dem Kathodenraum usw. auf große Schwierigkeiten, soll aber doch in Angriff genommen werden.

Über die Ergebnisse wird zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.

Über α,α'-Dichlordimethyläther.

(Physikalische Konstanten und Entmischungspunkte mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und H. Krischai.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

Nach unseren systematischen Untersuchungen mit β,β'-Dichlordiäthyläther *(Chlorex)* war es von besonderem Interesse, Eigenschaften und Mischungsverhalten von α,α'-Dichlordimethyläther (Methylchlorex, kurz: *M-Chlorex*), dem ersten Glied der symmetrischen endständig chlorierten Äther, kennenzulernen.

M-Chlorex wurde aus Paraformaldehyd und Phosphortrichlorid dargestellt[1]. Das Rohprodukt wurde im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert. Als Reinheitskriterium wurde der ausgeprägte horizontale Ast der Abkühlungskurve angesehen. Die endgültige Menge Reinstoff genügte zur Ermittlung der wichtigsten physikalischen Konstanten bzw. Entmischungspunkte.

M-Chlorex ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die Augen und Schleimhäute angreift. In der Literatur liegen fast keine Angaben der physikalischen Konstanten von *reinstem M-Chlorex* vor; die von uns bestimmten Werte geben wir in Tabelle 1 im Vergleich mit denjenigen von *reinstem Chlorex* wieder.

Die großen Unterschiede in der DK (bzw. P) und der Viskosität sind für aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe besonders auffallend. Wenn auch der niedrige P-Wert von *M-Chlorex* stark für eine besonders wirksam kompensierende Assoziation der Einzeldipol-

[1] *J. Houben*, Methoden der organischen Chemie, Bd. III, S. 170. Leipzig. 1930.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten und molare Größen von *M-Chlorex* und *Chlorex*.
(P = Molpolarisation; P_S = Parachor; die eingeklammerten Werte sind aus den Atomäquivalenten berechnet.)

	M-Chlorex	Chlorex	$2\,\Delta(CH_2)$
Sdp.	102° bis 103°	178,6° C	76° C
Schmp.	— 41,5°	— 46,9° C	—
d_{25}^{25}	1,3294	1,2141	—
V^{25}	86,5	117,8 ccm	31,3 ccm
n_D^{20}	1,44433	1,45743	—
R_D^{20}	22,99 (22,81)	32,10 (32,05)	9,11 ccm
ε^{20} (λ = 300 m)	3,51	20,47	—
P^{20}	39,40	102,04 ccm	62,64 ccm
γ^{25}	33,05	37,21 dyn	—
P_S	207,4 (206,6)	290,9 (284,6)	83,5
η^{25}	0,984	2,119 cP.	—

momente spricht, wird man die DK-Werte erst nach Untersuchungen verdünnter Lösungen und damit nach der quantitativen Messung des Dipolmomentes und der Assoziation näher diskutieren können. Ähnlich wäre für das Verständnis von η noch die Aufnahme der η-t-Kurve nötig. Zwischen experimentellem und berechnetem Parachor besteht bei *M-Chlorex kein* Unterschied, während bekanntlich bei *Chlorex* sich eine dem *Sugden*-Inkrement eines Sechserringes entsprechende Differenz ergibt. Die Molekülgestalt könnte hiernach wesentlich verschieden sein.

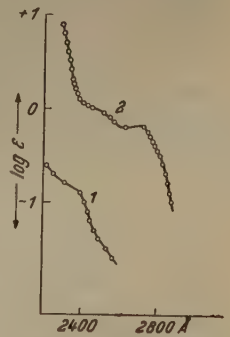


Abb. 1. Die UV-Absorptionsspektren von *M-Chlorex* (1) und *Chlorex* (2) in n-Heptan.

Die Extinktion im UV (Abb. 1) ist ziemlich verschieden; allerdings könnte die geringe Absorption des *M-Chlorex* vielleicht auch noch teilweise von Verunreinigungen herrühren, da eine 10-molare Lösung verwendet werden mußte. Auf die große Ähnlichkeit der UV-Spektren von *Chlorex* und *Furan* wurde bereits hingewiesen[2].

Ob neben diesen erheblichen Eigenschaftsdifferenzen auch eine Verschiedenheit im *Mischbarkeitsverhalten* besteht, wurde an den Entmischungspunkten (50 : 50 Vol.-%) von *M-Chlorex* mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen geprüft, somit an Stoffgruppen, die mit *Chlorex* in flüssiger Phase nur beschränkt mischbar sind[3].

[2] *H. Mohler* und *J. Sorge*, Helv. chim. Acta **23**, 1200 (1940).

[3] *H. Tschamler*, *F. Wettig* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 572 (1949). — *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948). — *H. Tschamler*, *E. Richter* und *F. Wettig*, Mh. Chem. **80**, 749 (1949). — *H. Tschamler*, Mh. Chem. **80**, 431 (1949).

Tabelle 2. Die Entmischungspunkte (50 : 50 Vol.-%) von *M-Chlorex* und *Chlorex* mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

	Entmischungspunkte (° C)		Δ
	M-Chlorex	*Chlorex*	
n-Heptan	— 44,0	+ 14,7	— 58,7
n-Oktan	— 39,4	+ 19,9	— 59,3
n-Nonan	— 35,9	+ 23,2	— 59,1
i-Oktan	— 48,2	+ 18,4	— 66,6
α-Nonen	— 79,1	— 15,1	— 64,0
Cyclohexan	— 40,6	— 12,0	— 28,6
Methylcyclohexan	— 64,8	— 8,6	— 56,2
n-Propanol	— 46,2[4]	— 32,1	— 14,1
n-Butanol	— 46,5	— 24,9	— 21,6
n-Pentanol	— 41,2	— 14,7	— 26,5
i-Propanol	— 37,3	— 16,8	— 20,5
i-Butanol	— 30,5	— 12,3	— 18,2

Tabelle 2 zeigt, daß *für alle Stoffe die Mischbarkeit mit M-Chlorex besser ist als die mit Chlorex*, wobei die starke Verbesserung bei den Paraffinen und Olefinen (Kettenmoleküle) aber auch bei *Methylcyclohexan* gegenüber *Cyclohexan* besonders auffällt. Hierdurch wird das mit *Chlorex* schlechter mischbare *Methylcyclohexan* mit *M-Chlorex* sogar erheblich besser mischbar als Cyclohexan.

Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und E. Kindl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1950.)

Aus einem umfangreichen Versuchsmaterial über den Zusammenhang zwischen Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung teilen wir im folgenden einige wichtige Ergebnisse am System o-Brombenzoylperoxyd—Styrol kurz mit.

[4] Unterkühlt.

I. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des o-Brombenzoylperoxyds (ausgedrückt in umgesetzte Prozent pro Stunde) beträgt bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol bzw. Toluol:

bei 40° C	in Styrol	3,8%/h	(1),	in Toluol	1,4%/h (2)
„ 50° C	„ „	13,5 „	(3),	„ „	5,4 „ (4)
„ 60° C	„ „	40,8 „	(5),	„ „	18,8 „ (6)
„ 70° C	„ „	113 „	(7),		

II. In Styrol werden dabei auf 1 Mol zersetztes Peroxyd polymerisiert:

bei (1) 158 Mol Styrol zu 0,63 Mol Polymeren,
„ (3) 126 „ „ „ 0,57 „ „ und 1,2 Gramm-Atom Brom im Polymeren gebunden,
„ (5) 101 „ „ „ 0,52 Mol Polymeren,
„ (7) 89 „ „ „ 0,60 „ „ und 1,3 Gramm-Atom Brom im Polymeren gebunden.

III. Bei (3), also bei Zersetzung in Styrol, verringert ein Zusatz von $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ Molen Benzochinon pro Mol Styrol die Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung von 13,5 auf 8,2%/h, während der gleiche Chinonzusatz in Toluollösung unter den gleichen Bedingungen eine Erhöhung von 5,4 auf 7,2%/h bewirkt.

IV. Schon die unter I angeführten Ergebnisse sprechen dagegen, daß der Mechanismus der Peroxydzersetzung in Styrol und Toluol der gleiche ist. Die höhere Zersetzungsgeschwindigkeit in Styrol deutet vielmehr auf eine zusätzliche Reaktion im Styrol neben der allgemeinen Peroxyd-Kohlenwasserstoff-Reaktion.

Ein nicht einheitlicher Verlauf der Peroxydzersetzung in Styrol kommt auch in den unter II angeführten Ergebnissen zum Ausdruck. Es läßt sich allerdings noch nicht angeben, in welchem Ausmaß in Styrol neben der Polymerisation noch andere Peroxyd verbrauchende Reaktionen vorhanden sind. Diese können ja, etwa durch entsprechende Substitution im Phenylkern des Monomeren oder Polymeren, ebenfalls zu einem Bromgehalt des Polymeren führen.

Am eindeutigsten sind die Ergebnisse der Versuche mit Zusatz von Benzochinon (III). Die Geschwindigkeitserhöhung in Toluol zeigt, daß mit dem Chinon eine zusätzliche Reaktion des Peroxyds stattfindet. Im Styrol wird dieser Effekt aber weitaus übertroffen durch die rasche Abbruchsreaktion, die das Chinon mit der wachsenden Polystyrolkette eingeht. Diese findet ihren unmittelbarsten Ausdruck in einer sehr starken Herabsetzung des Polymerisationsumsatzes[1] und schaltet offenbar die sonst vorhandene Peroxydübertragungs- oder -abbruchsreaktion[2] weitgehend aus und verringert dadurch den Peroxydumsatz. Das heißt aber nichts anderes, als daß die reaktionsfähigen Zwischenprodukte

[1] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).
[2] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, Mh. Chem. **80**, 107 (1949).

bei der Styrolpolymerisation doch von andersartiger chemischer Natur sind als die bei der Peroxydzersetzung in gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die übliche einheitliche Behandlung dieser Reaktionen dürfte daher eine zu weitgehende Vereinfachung sein.

Eine ausführliche Darstellung wird später erfolgen.

Die Wirkung von Toxinen auf Fermente.

I. Über den Einfluß von Diphtherietoxin auf die Gewebeatmung bei Meerschweinchen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Eibl, W. Zischka, Ingeborg Dreher, O. F. Schwarz und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem Bundesstaatlichen serotherapeutischen Institut in Wien, dem Pathologisch-anatomischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Dickhoff[1] konnte 1939 beobachten, daß Gewebeschnitte verschiedener Organe von mit Diphtherie intoxifizierten Kaninchen (Leber, Gehirn, Niere, Milz und Herz) unter bestimmten Bedingungen eine deutliche Atmungshemmung aufweisen. Es wurde bisher noch nicht versucht, festzustellen, an welchem der an der Atmung beteiligten Fermentsysteme das Diphtherietoxin seine Hemmeffekte ausübt. In letzter Zeit haben hingegen *Kun* und Mitarbeiter[2] eingehende Studien über den Wirkungsmechanismus von Endotoxinen (*Meningococcus* Typ I, *Salmonella aertrycke*) durchgeführt, wobei unter anderem Hemmungen an dem den aeroben Abbau der Brenztraubensäure katalysierenden Fermentsystem des Tricarbonsäurezyklus (vgl. z. B. *Krebs*[3]) nachgewiesen werden konnten.

Ähnliche Untersuchungen am Diphtherietoxin erschienen uns aussichtsreich. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse unserer ersten Versuchsreihe.

Methodik.

Wir arbeiteten mit Meerschweinchen, denen entweder 0,05 ml des nichtgereinigten Diphtherietoxins Nr. 28 intracerebral oder 1 ml des gleichen

[1] *J. Dickhoff*, Z. ges. exp. Med. **105**, 640 (1939).

[2] Vgl. z. B. *E. Kun* und *L. G. Abood*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **71**, 362 (1949).

[3] *H. Krebs*, Adv. Enzymol. **3**, 191 (1943); Enzymologia (Den Haag) **12**, 88 (1947); Exp. ann. Biochim. méd. **10**, 31 (1949).

Toxins subcutan injiziert wurde. Die *Dosis letalis minima* dieses Toxins für ein Meerschweinchen betrug etwa 0,0012 ml. Bei diesem Toxinüberschuß erfolgte der Tod der Tiere nach ungefähr 10 Stunden. Die Tiere wurden sofort nach Todeseintritt obduziert, die zu untersuchenden Organe in Eiswasser gelegt, nach 5 Minuten gut abgetrocknet und gewogen. Sie wurden dann nach einer Vorschrift von *Green*[4] auf das von diesem Autor Cyclophorase genannte, den Tricarbonsäurezyklus katalysierende Fermentpräparat verarbeitet. Zur Anwendung gelangte im allgemeinen die R_1-Fraktion nach *Green*, in manchen Fällen auch die R_3-Fraktion; die mit den beiden Fraktionen erhaltenen Ergebnisse waren so weit übereinstimmend, daß wir die verwendete Fraktion in Tabelle 1 nicht spezifizieren.

Bei jedem Versuch wurden die Organe von drei mit Toxin behandelten Meerschweinchen gemeinsam verarbeitet und verwendet; ebenso fanden auch für die Kontrollversuche die Organe von drei unbehandelten Meerschweinchen Anwendung.

Die nach der Angabe von *Green* erhaltenen Sedimente wurden in einer solchen Menge eines sogenannten Kaliummediums suspendiert, daß 1 ml des Gewebshomogenats einer Menge von 500 mg Ausgangsgewebe entsprach. Das Kaliummedium enthält 732 mg KCl, 223 mg $KHCO_3$, 31 mg $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 17 mg KH_2PO_4 in 100 ml. Sein pH ist 7,3.

Die Atmungsversuche wurden in der Manometeranordnung nach *Warburg* durchgeführt; pro Gefäß wurden 2 ml des Gels verwendet.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse unserer Hauptversuchsreihe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Beeinflussung der Veratmung verschiedener Substrate durch Fermentpräparate aus Gehirn und Nieren von mit Diphtherie intoxifizierten Meerschweinchen im Vergleich mit unbehandelten Kontrollen.

[2 ml Fermentsuspension, 0,5 ml m/100 adenosintriphosphorsaures Natrium (*Rohm & Haas*, Philadelphia, Pa.), Substrat in 0,1 ml dest. Wasser zugesetzt und mit Kaliummedium auf 3 ml aufgefüllt; pH 7,3; $t = 37°$; Gasphase Luft; 0,2 ml 20%ige KOH im Absorptionseinsatz der *Warburg*-Gefäße.]

Art der Injektion	Gewebe	Substrat	Anzahl der Versuche	Atmungshemmung nach ½ Stunde (Mittelwerte)
intracerebral	Gehirn	10 mg Natriumpyruvat	2	15%
subcutan	Gehirn	10 mg Natriumpyruvat	5	27%
subcutan	Niere	10 mg Natriumpyruvat	4	55%
subcutan	Niere	1 mg Natriumsuccinat	4	59%
subcutan	Niere	24 mg Natriumcitrat	4	57%

Die erhaltenen Resultate, welche durchwegs als statistisch gesichert angesehen werden müssen, erlauben festzustellen, daß im Endstadium

[4] *D. E. Green, W. F. Loomis* und *V. H. Auerbach*, J. biol. Chemistry **172**, 389 (1948).

der Diphtherieintoxikation sowohl im Hirngewebe als auch im Nierengewebe *eine Hemmung des den aeroben Abbau der Brenztraubensäure katalysierenden Fermentsystems erfolgt.* Die Hemmung dieses Systems im Hirngewebe findet sowohl bei intracerebraler als auch bei subcutaner Applikation des Toxins statt. Über den genauen Ort der Hemmung im Schema des Tricarbonsäurezyklus können bisher noch keine Aussagen gemacht werden.

Es wurden auch Untersuchungen mit durch Ammonsulfatfraktionierung gereinigtem Toxin durchgeführt, die zu dem gleichen Ergebnis führten wie die Untersuchungen mit den nativen Toxin.

Versuche, eine analoge Beeinflussung durch Zusatz von Toxin zum fertigen Fermentpräparat zu beobachten, verliefen bisher negativ. Wegen der sehr schlechten Haltbarkeit der Enzymsuspension wurde von einer längeren Einwirkung des Toxins auf dieses abgesehen.

Die parallel dazu durchgeführte histologische Untersuchung der Organe ergab als morphologisches Substrat für die beschriebene Hemmung im Gehirn das Bild einer verschieden starken degenerativen Ganglienzellerkrankung nach *Nißl.* In der Niere wurde eine schwere trübe Schwellung des Epithels beobachtet.

Die Versuche werden fortgesetzt und zur gegebenen Zeit ausführlich publiziert werden.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Seite

Frank, H. P. und **J. W. Breitenbach.** Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen und die Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung 570

Bretschneider, H. und **W. Klötzer.** Über Aralkylaminothiole und deren Umsatz mit Schwermetallsalzen 583

Bretschneider, H. und **W. Klötzer.** Über Dibenzyldisulfidmonoxyd, β-(α-Aminopropionsäure)-benzyldisulfid, sowie über einen Vergleich des Umsatzes eines Disulfides und eines tertiären Amins mit aktivem Sauerstoff 589

Fixl, J. O. und **E. Schauenstein.** Richtungsabhängige Ultraviolettabsorption des Carbonylchromophors I 598

Bischoff, F. Zur Frage der Rückreaktionen bei der thermischen Zersetzung von Kalkstein, Magnesit und Dolomit (Kurze Mitt.) 606

Frisch-Niggemeyer, W. und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Aktivierung der Desoxyribonuclease durch Hexonbasen (Kurze Mitt.) 607

Schwabe, K. Über die elektrolytische Chlorierung von Sulfitablauge. (Kurze Mitt.) 609

Tschamler, H. und **H. Krischai.** Über α,α'-Dichlordimethyläther (Physikalische Konstanten und Entmischungspunkte mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen) (Kurze Mitt.) 612

Breitenbach, J. W. und **E. Kindl.** Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung (Kurze Mitt.) 614

Eibl, H., W. Zischka, Ingeborg Dreher, O. F. Schwarz und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Die Wirkung von Toxinen auf Fermente I. (Kurze Mitt.) 616

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften veröffentlicht folgende Druckschriften:

Almanach, die Gesamtakademie betreffend.

Anzeiger,
Sitzungsberichte und } für jede der beiden Klassen gesondert.
Denkschriften,

Mitteilungen der prähistorischen Kommission.

Druckschriften verschiedener Kommissionen der Akademie.

Die Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse erscheinen in folgenden **drei** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Biologie und Erdkunde.

Abteilung IIa. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Technik.

Abteilung IIb. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Die früher bestandene Abteilung III (Medizin) wurde mit Bd. 131 (1922) abgeschlossen.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften" herausgegeben (Verlag Springer, Wien; Kommissionsverleger der Schriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Springer, Wien I, Mölkerbastei 5).

Der Anzeiger der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse, welcher kurze, vorläufige Mitteilungen, ferner Originalaufsätze oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird ein bis zwei Wochen nach jeder Sitzung ausgegeben.

Die Schriften der Akademie der Wissenschaften in Wien sind durch jede Buchhandlung oder durch die Auslieferungsstelle der Akademie (Wien I, Singerstraße 12) zu beziehen.

Adresse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften: Wien I, Universitätsplatz 2.